UNIVERSITÉ DE STRASBOURG. — FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1937-1938 N° 181

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE DU CAFÉ

CAFÉS DÉCAFÉÏNÉS ET CAFÉS BOISSONS

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 10 JUIN 1938

à la

Faculté de Pharmacie de Strasbourg

pour obtenir le Grade de **Docteur de l'Université**
(Mention Pharmacie)

PAR

Ch. LEFRANC
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse { MM. A. GUILLAUMIN, *Professeur*, *Président*
LAPP, *Professeur* } Juges
CORDIER, *Professeur* }

PARIS
JOUVE & Cie, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1938

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG. — FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1937-1938 N° 181

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE DU CAFÉ

CAFÉS DÉCAFÉÏNÉS ET CAFÉS BOISSONS

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 10 JUIN 1938

à la

Faculté de Pharmacie de Strasbourg

pour obtenir le Grade de **Docteur de l'Université**
(Mention Pharmacie)

PAR

Ch. LEFRANC
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse { MM. A. GUILLAUME, *Professeur*, *Président*
LAPP, *Professeur* } Juges
CORDIER, *Professeur* }

PARIS
JOUVE & Cie, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1938

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ✲, I. ✪, C. ✪
VOLMAR, *Assesseur*, ✪
CUVIER, *Secrétaire*, A. ✪

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ✲, I. ✪, ✪

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ✲, I. ✪, C. ✪	Bactériologie
	LAVIALLE, ✲, I. ✪, ✪	Botanique
	VOLMAR, I. ✪	Chimie organique
	GUILLAUME, ✲, ✪, I. ✪, ✪	Pharmacie galénique
	LAPP, I. ✪	Chimie analytique
	CORDIER, ✪	Pharmacie chimique
	R. SARTORY, ✪	Matière médicale

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ✲, I. ✪, ✪

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.	A. SARTORY	Hygiène
	LAVIALLE	Hydrologie
	VOLMAR	Chimie minérale
	GUILLAUME	Zoologie
	LAPP	Physique
	EISENMANN	Législation et Déontologie
	CORDIER	Chimie biologique
	R SARTORY	Cryptogamie
	DUQUÉNOIS	Toxicologie

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	R. SARTORY	Bactériologie et Parasitologie
	COLLARD, I. ✪, ✪	Chimie pharmaceuque
	BOHN, A. ✪	Histoire naturelle
	DUQUÉNOIS	Chimie et Physique

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR GUILLAUME

Professeur de Pharmacie Galénique
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

Hommage de respectueuse reconnaissance.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548006_0067

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE DU CAFÉ

CAFÉS DÉCAFÉÏNÉS ET CAFÉS BOISSONS

INTRODUCTION

Depuis longtemps, nous avions l'intention d'étudier les préparations de café au sujet de leur teneur en caféine et de la façon de les préparer dans le commerce et dans l'économie domestique. C'est lorsque nous eûmes connaissance que M. le Prof. GUILLAUME venait de mettre au point, en 1934, une méthode de semi-microdosage de la caféine, que nous lui demandâmes l'autorisation de travailler à son laboratoire de Pharmacie galénique sous sa direction. C'est ainsi que nous avons pu étudier les *cafés décaféinés* au sujet de leur teneur en caféine et de leur valeur dans l'alimentation. Grâce à l'amabilité des industriels qui fabriquent les quelques marques de ces cafés nous avons obtenu des renseignements intéressants sur la préparation et la mise en boîtes de ces produits.

Puis nous avons abordé la question des *cafés-boissons du commerce* : leurs prélèvements, leur étude analytique au laboratoire ; nous avons effectué ces prélèvements dans trois villes différentes et dans leurs banlieues ; l'analyse a suivi de très près le prélèvement.

Mais nous avons voulu nous rendre compte si, dans une boisson de café préparée au laboratoire par *différents procédés de solution* : macération, infusion de courte durée ou prolongée, digestion, ébullition, percolation à froid, à chaud, à la température de l'eau bouillante et, enfin, après infusion, traitement par dialyse, les teneurs en caféine et

en principes solubilisés variaient beaucoup d'un procédé à l'autre.

Cette étude nous a engagé dans un travail assez long, mais qui nous a donné de bons résultats au point de vue applications.

Après ce travail soutenu au laboratoire, nous nous sommes livrés à une enquête auprès des *torréfacteurs de café* dans la région normande que nous avons habitée pendant de nombreuses années et que nous habitons à nouveau, et à Paris pour avoir des précisions sur les procédés industriels de torréfaction, afin de compléter les indications souvent très sommaires qui figurent dans les livres à l'article café. Nous avons pu réunir également des renseignements sur la *pulvérisation du café* (moulins à café), sur l'*enrobage du café* (et les points de législation relatifs à cette question), qui peut faciliter la fraude du café par mouillage.

Enfin, la *préparation du café-boisson* : préparation familiale, préparation commerciale, nous a fourni l'occasion de faire une enquête sérieuse sur les appareils servant à cette préparation et sur le mode opératoire, auprès des industriels fabriquant les percolateurs en particulier et des commerçants préparant quotidiennement ces boissons. C'est le résultat de cette enquête que nous sommes heureux de développer ici en la complétant par un certain nombre de schémas que nous avons effectués des appareils industriels.

Le perforateur de Jalade dont nous nous sommes servis pour le dosage de la caféine nous a donné l'idée d'étudier la *perforation* et les principaux appareils construits pour cet usage.

Afin de mettre un peu d'ordre dans notre travail et de l'exposer clairement, nous avons, dans une *première partie*, envisagé la préparation du café-boisson, en partant du grain de café vert tel qu'il est importé en France, en particulier au Havre, le plus grand port français importateur de café, les opérations qu'on lui fait subir : torréfaction, enrobage, pulvérisation avant de servir, sous forme de café moulu, à la préparation familiale à l'aide de ces appareils dont il

existe de nombreux modèles dans le commerce et qu'on appelle les *cafetières*, et à la préparation commerciale au moyen des *percolateurs*.

Dans la *deuxième partie*, qui est surtout analytique, nous avons tout d'abord fait une mise au point des méthodes de dosage de la caféine (méthodes anciennes et nouvelles), puis nous avons appliqué la semi-microméthode du Prof. Guillaume au dosage de la caféine dans les *boissons de café du commerce*, dans une *boisson de café obtenue par différents procédés de solution*. Nous avons envisagé la *décaféination* au point de vue physique et au point de vue chimique et nous l'avons fait suivre de nos résultats de dosage de la caféine dans les cafés décaféinés à l'aide de solvants.

Des généralités sur les *perforateurs* terminent notre travail. Et, dans les conclusions, nous nous sommes attachés à mettre en évidence les résultats analytiques que nous avons obtenus dans nos dosages.

Nous espérons que notre travail modeste, mais consciencieux sur le café sera lu avec plaisir par tous ceux que les questions de Chimie alimentaire et de Répression des Fraudes intéressent.

* * *

Nous adressons l'expression de notre profonde gratitude à M. le Professeur A. Guillaume qui nous a suggéré le plan de notre thèse, nous a prodigué ses conseils et nous a guidé dans nos expériences et nos enquêtes.

Nous remercions MM. les Prof. Lapp et Cordier, qui ont bien voulu accepter de juger notre travail.

PREMIÈRE PARTIE

La préparation du café-boisson.

Étude du grain vert.

A. — Description.

Le fruit du caféier est une baie verte de la grosseur d'une petite cerise, devenant rouge ou violet foncé à la maturité. Comme tout fruit il renferme les deux parties suivantes : le *péricarpe* et la *graine*. Si on le sectionne à l'état frais, on trouve que :

1° Dans le *péricarpe* :

a) l'*épicarpe et le mésocarpe* constituent une pulpe charnue, mucilagineuse, à goût sucré, qui devient noirâtre par dessiccation et prend le nom de *coque* ;

b) *l'endocarpe* forme une enveloppe dure, jaunâtre, entourant les deux grains et qu'on appelle *parche* (1).

2° Les deux graines ou *grains ou fèves de café*, entourées chacune d'une enveloppe (parche), comprennent :

a) un *tégument*, c'est-à-dire une enveloppe fine nommée *pellicule ou tégument argentin* ;

b) une *amande* contenant l'embryon ou plantule à deux cotylédons entouré d'un albumen corné.

---

(1) Il en résulte donc qu'au point de vue botanique, cette parche constitue en quelque sorte un noyau et que le fruit du café est une sorte de *drupe*.

L'élimination de la pulpe charnue qui deviendra la coque se fait dans les pays d'origine ; les procédés varient, suivant l'origine et l'exploitation :

1. *Procédé par voie sèche* : le fruit mûr (pour que le café soit bon il faut qu'il soit bien mûr) est étalé en couche mince au soleil ou dans une étuve à air chaud. Quand il est desséché, on le dépulpe au moyen de pilons ou de machines. On obtient ainsi un grain très aromatique, surtout dans les pays très secs comme le Brésil, l'Arabie, car on estime que pour posséder tout son arôme le café doit être desséché dans le fruit.

2. *Procédé par voie humide* : les fruits sont dépulpés à l'aide de machines spéciales qui les râpent grossièrement, séparent (au crible) les grains de la pulpe, qui est entraînée par un courant d'eau. Mais la pulpe n'a pu être détachée complètement ; on le fait en soumettant à fermentation : les grains sont placés dans des cuves pendant 40-60 heures suivant les régions. Une fermentation d'abord alcoolique puis acétique, permet aux diastases de séparer le mucilage de l'endocarpe. Puis on agite, lave à grande eau dans un bassin et on sèche les grains à l'air ou mieux dans des séchoirs à air chaud.

Le café nous arrive généralement en Europe privé de sa coque (on dit qu'il est décortiqué), c'est-à-dire avec sa parche : ainsi enveloppé il est moins sujet à la détérioration pendant la traversée.

A l'arrivée en France, notamment au Havre, on le déparche et on a :

a) ou le café *pelliculé*, c'est-à-dire privé seulement de son péricarpe ;

b) ou le grain de *café nu*, dont on a enlevé à la fois le péricarpe et le tégument argentin par frottement des grains les uns contre les autres ; mais l'enlèvement de cette enveloppe ou pellicule n'est jamais complet, il en reste toujours dans le sillon médian ou fente du grain.

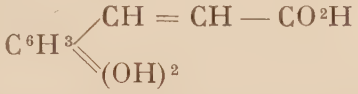
B. — Composition chimique.

On sait actuellement que le café vert renferme de la pectine, une oxydase, de 3-5 % de chlorogénate de caféine et de potassium (tanoïde de Goris) et ses produits de dédoublement : caféine environ 0 gr. 8 %, acide quinique, acide caféique.

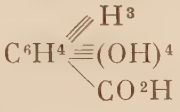
L'acide chlorogénique est représenté généralement par le schéma :

2 (acide caféique + acide quinique),

l'acide caféique = acide 3-4 dioxycinnamique :



l'acide quinique = acide tétraoxyhexa hydrobenzoïque :



de l'acide citrique,

de la trigonelline : méthylbétaïne de l'acide pyridine carbonique, une huile et une cire dont l'étude a été faite en 1911 : des grains de café vert décaféinés sont épuisés par la benzine ; le solvant évaporé laisse une *huile* jaunâtre presque inodore contenant 2,5 % d'insaponifiable, d'où l'on a extrait à l'état de sels alcalins des acides gras : palmitique, caprique, linoléique, etc., et un acide ayant pour formule $C^{24}H^{48}O^2$ qui paraît identique à l'acide isolé de la cire de Carnauba par Sturcke, du suint par Darmstoedter et Lifschutz et auquel Durham et Jacobson ont donné le nom d'acide carnaubique. Ces grains renferment aussi une *cire* répartie surtout à la surface, exempte d'azote, donnant la réaction de la phytostérine, se colorant en rouge violet par HCl-alcool, de réaction neutre. Oxydée par MnO^4K, elle donne de l'acide carnaubique et de l'acide butyrique. Saponifiée par la KOH-alcoolique, elle donne 50 % d'acide carnaubique et un alcool (d'après H. Meyer et A. Eckert) [30].

C. — Emploi.

Le café vert dont l'infusion a été vantée autrefois contre la goutte et pour combattre l'hypertrophie cardiaque, n'est utilisé actuellement dans l'industrie de l'alimentation qu'après *torréfaction*.

Mais à côté du café complet (c'est-à-dire avec sa caféine), on fait usage depuis un quart de siècle (surtout depuis la guerre en France), de café privé d'une grande partie de sa caféine (café décaféiné), éliminée surtout par traitement du grain vert à l'aide d'un solvant. — Café vert complet, café décaféiné sont donc *torréfiés en grains*.

Nous étudierons successivement :

1. *la torréfaction du café* ;
2. l'*enrobage du café* ;
3. la *pulvérisation du café* ;
4. la *préparation de la boisson de café* (préparation familiale ; préparation à l'aide d'appareils industriels : les percolateurs, dans les établissements de vente).

I

La torréfaction du café.

But.

Développer l'arôme agréable et tout particulier qui fait rechercher le café, en même temps que les propriétés excitantes, car il y a modification de la composition chimique pendant l'opération.

Le café vert n'est torréfié (brûlé) que 1-2 ans après la récolte, perte d'H^2O.

Principe.

a) Soumettre le café, dans un tambour tournant, à une température de 220° environ pendant 15-20 minutes, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ait pris une coloration déterminée. Pour cela, de l'air chaud provenant d'un foyer à coke le plus souvent, traverse la masse de café et est entraîné ensuite avec les pellicules, par un ventilateur, dans une cheminée ;

b) Le café torréfié est immédiatement refroidi grâce à un courant d'air froid et à un brassage mécanique, puis entraîné dans des sacs.

Technique.

Dans l'industrie du café on dispose de deux sortes d'appareils :

I. — **Appareils à grand rendement** : torréfaction exclusivement par l'air chaud traversant la masse de café.

A. — *Appareil*, comprenant les parties suivantes :

1° Une trémie de chargement avec un registre à coulisse permettant le remplissage de l'appareil étant en marche. Un élévateur avec chaîne à godets permet de faire arriver dans la trémie une charge (qu'on appelle une broche) variable suivant les appareils : 30 kgr., 60-75 kgr., 120-150 kgr. de café vert.

2° Un cylindre ou tambour tournant horizontal, à deux enveloppes en tôle, l'une perforée, l'autre pleine, muni intérieurement de trois séries d'ailettes de brassage du café. Ce cylindre est terminé à une de ses extrémités par un fond fixe portant :

α) la porte de vidange en marche, à large section, permettant l'écoulement rapide du café torréfié ;

β) la base d'aspiration des gaz chauds ; à l'autre extrémité un pyromètre indiquant la température entre 0-300, placé en vue du conducteur de la torréfaction, lui permettant de suivre la marche de l'opération au point de vue du chauffage ; une sonde lui permettant de prélever à tout instant un échantillon de café et de se rendre compte du degré de torréfaction.

3° Un foyer a coke (qui, tantôt est placé sous le cylindre, tantôt de côté) avec cendrier, à portes réglables permettant d'activer ou de diminuer la combustion — une enveloppe extérieure à double paroi isolante forme le corps de l'appareil avec façades avant et arrière en fonte destinées à supporter les commandes mécaniques, la porte de vidage et la trémie de chargement. Le réglage de la chaleur s'opère par une combinaison de registres permettant soit de faire passer tout ou partie des gaz chauds à travers le cylindre, soit, dans le cas de torréfaction lente ou à la fin d'une

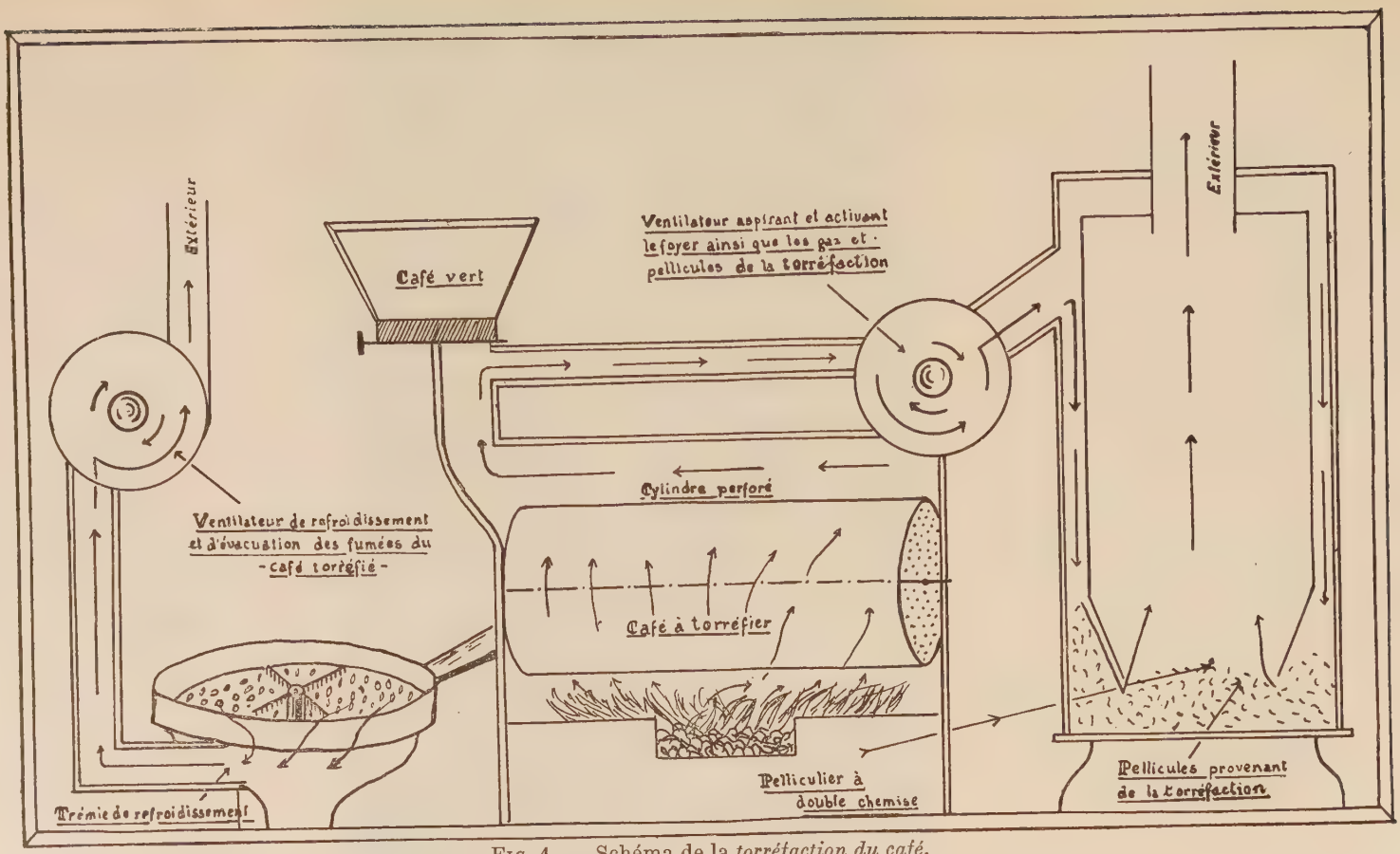


FIG. 1. — Schéma de la *torréfaction du café.*

opération, de les envoyer directement à la cheminée. Cette disposition permet aussi de donner libre accès à la cheminée aux gaz au moment de l'allumage du foyer, de sorte que ni la suie, ni la fumée ne peuvent pénétrer dans le cylindre de torréfaction. D'autre part celui-ci n'est jamais soumis à la radiation directe du foyer, une voûte réfractaire étant placée au-dessus de la grille. Les gaz chauds seuls arrivent à l'arrière de l'appareil pour pénétrer dans le cylindre.

4° Un dispositif de refroidissement avec bac circulaire à faux fond perforé recevant le café torréfié à sa sortie

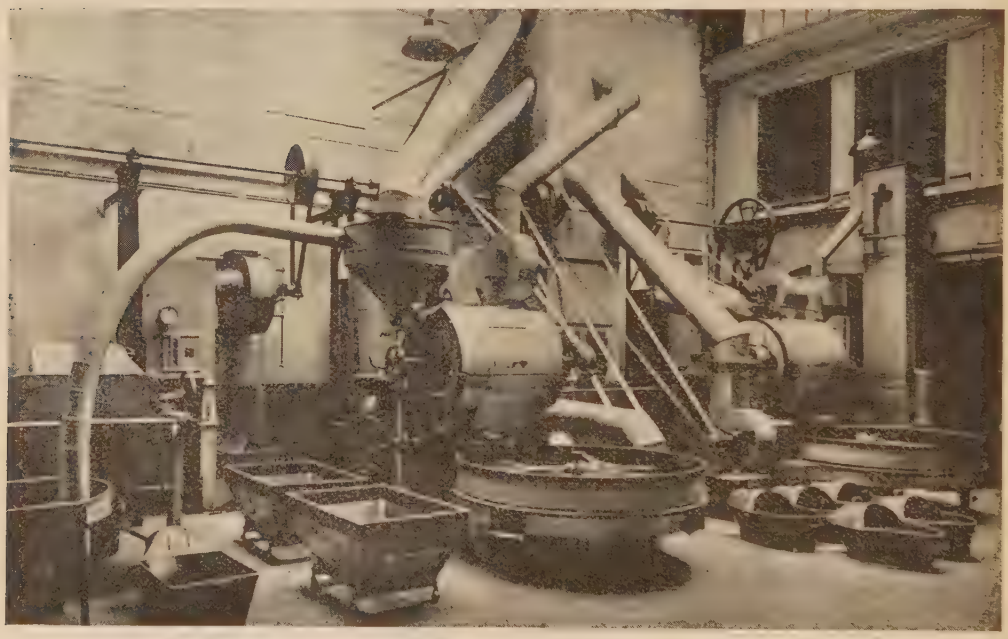


Fig. 2. — *La torréfaction industrielle du café.*
(Usine modèle de torréfaction, 19, rue aux Ours, Rouen.)

du cylindre (température voisine de 220-250°), mécanisme simple : tournant, de brassage, avec ballets, palettes métalliques entières ou sectionnées en 3-4 tronçons, mécanisme de vidage automatique du café refroidi.

5° Un ensemble de deux ventilateurs :

a) *Ventilateur du cylindre* aspirant les gaz chauds du foyer à travers le café contenu dans le cylindre et dont la dépression est réglable de façon à opérer un nettoyage complet du café. De chaque grain se détache une fine pellicule (tégument argentin du café) ; ces pellicules ainsi que les autres impuretés, sont aspirées au moment même où elles se détachent des fèves, de sorte qu'elles n'ont pas le temps de se carboniser : elles sont recueillies dans un appareil spécial situé sur le trajet du tube aspirateur à la cheminée, appelé « cyclone » ou « pelliculier » destiné à éviter leur combustion spontanée dans la cheminée.

b) *Ventilateur du refroidisseur*, aspirant de l'air froid venant de la pièce ou de l'extérieur à travers la masse de café chaud sortie du cylindre et refoulant l'air réchauffé et les vapeurs à la cheminée, évitant ainsi toute fumée dans la salle de torréfaction.

En effet, une double cheminée ou un double tuyautage permet, grâce à ces deux ventilateurs, aux gaz chauds et aux impuretés du cylindre et à l'air réchauffé du refroidisseur, de s'échapper ainsi à l'extérieur, sans aucun dégagement dans la pièce.

6° Un mécanisme de commande, avec poulies courroies et arbre de rotation actionné par un moteur électrique, permet à volonté de faire tourner le cylindre ou le refroidisseur ou de les arrêter ; le chargement ou le déchargement de l'appareil se fait en marche, c'est-à-dire que l'appareil fonctionne d'une façon continue dès que le foyer est allumé.

B. — *Fonctionnement* :

1° Le cylindre étant chauffé à 100° environ, on fait passer une charge ou « broche » de la trémie dans le cylindre que l'on fait tourner ; on met en marche le premier ventilateur ; la température s'élève peu à peu dans le cylindre et, à l'aide de la sonde, on suit le progrès de la torréfaction. Pour une broche de 75 kgr. elle dure environ 20 minutes ;

mais ce temps est variable suivant l'origine du café, son âge, c'est-à-dire s'il est de récolte ancienne ou relativement récente, etc. C'est pourquoi on ne torréfie qu'une seule qualité de café à la fois, la torréfaction ne s'adresse pas aux mélanges, car elle serait inégale et, par suite, donnerait un café hétérogène : certains grains étant « brûlés » à point, d'autres trop ou trop peu. On règle le foyer pour avoir une température de 220-250° à la fin de la torréfaction. On se rend compte que celle-ci est terminée soit lorsqu'on voit apparaître sur le grain quelques gouttelettes de rosée : *torréfaction au roux ou au point de rosée*, soit lorsque le grain a pris une coloration brune : *torréfaction au marron*. Mais seule l'expérience permet de se rendre compte du moment précis où le tambour doit être éloigné du foyer, où l'on doit arrêter la torréfaction. Ne pas oublier que la manière de conduire celle-ci a une importance considérable sur la qualité de l'infusion résultante, c'est-à-dire en somme sur la valeur marchande du café.

2° Puis on ouvre la porte de vidage et le café très chaud se déverse sur le bac refroidisseur. A ce moment :

a) on fait tourner les palettes et on actionne le 2e ventilateur : le refroidissement s'opère très rapidement pour éviter la combustion de la cellulose et, aussitôt, le café est placé dans des sacs, pour le soustraire au contact de l'air (par conséquent pour empêcher l'oxydation et l'évaporation des principes volatils qui lui feraient perdre de son arôme) ;

b) on fait arriver une seconde charge de la trémie dans le cylindre ;

c) on fait passer une 3e broche dans la trémie.

Avantages de la torréfaction par l'air chaud :

1° Dépense de calorique faible.

2° On évite le piquage, c'est-à-dire les points de brûlure des grains contre les parois surchauffées extérieurement ou par des dards de flamme, points de brûlure qui

altèrent l'arôme et donnent une âcreté de goût se décelant nettement à la gustation.

3° Le courant d'air chaud traversant continuellement la masse, entraîne les grains morts, poussières et pellicules, et évite leur calcination dans la masse des bons grains.

4° Il permet une torréfaction rapide, facile à régler, alors qu'avec les appareils de chauffage extérieurs, appelés « *brûloirs* », la rapidité de torréfaction est d'autant plus dangereuse que leur vidage est assez lent.

Mais pour obtenir économiquement l'air chaud à la température convenable, on ne peut éviter son mélange aux gaz de la combustion du foyer. D'où la nécessité de n'employer qu'un combustible de combustion parfaite sans production de fumée ou d'émanations mauvaises.

Actuellement le coke de gaz, le gaz de ville, l'essence minérale donnent sous ce rapport toute satisfaction ; le coke est le plus économique, mais long à mettre en bon feu, son logement, ses cendres, ses poussières, sont des inconvénients qui obligent à placer le fourneau et le torréfacteur dans un endroit retiré, ce qui n'est pas toujours facile. Récemment on a cherché un combustible ne présentant pas ces inconvénients et on a utilisé le mazout.

II. — **Appareils à petit rendement** de 5 à 30 kgr., fondés sur le même principe que plus haut et comprenant :

1° Un récipient de torréfaction de forme sphérique : boule rotative dont le système de palettes de brassage fait que la masse de café retombe continuellement en pluie très divisée dans l'axe de la sphère ;

2° Quel que soit le moyen de chauffage : gaz, coke ou autre, la chaleur fournie sert uniquement à la production de l'air chaud destiné à la torréfaction ; c'est donc un volume considérable d'air, chauffé au contact de la source calorifique, appelé fortement par la dépression de l'aspiration du ventilateur, et canalisé au travers de la boule par ses deux extrémités diamétralement opposées, qui frappe

continuellement la masse de café en mouvement et le torréfie.

L'aspiration au travers de la boule entraîne, au cours de la torréfaction, les fumées qui sont dirigées vers la cheminée d'évacuation et les poussières et pellicules qui se déposent dans le pelliculier.

3° En fin de torréfaction, sans arrêter l'appareil, on provoque l'ouverture de la boule par le milieu, suivant la verticale, ce qui permet la vidange presque instantanée dans le bac refroidisseur.

Modifications qui se produisent pendant la torréfaction.

1° *Le café vert*, ainsi que nous l'avons dit plus haut, renferme environ 0,8 % de caféine et de 3 à 5 % de chlorogénate de caféine et de potassium (tanoïde de Goris).

Sous l'action de la torréfaction, le chlorogénate est en partie décomposé, de sorte que le café torréfié renferme plus de caféine à l'état libre : 1,3-2 % que le café vert. Une petite partie de la caféine libérée est entraînée au cours de l'opération et se dépose dans les *suies* qui tapissent la cheminée : de 3 à 10 %. Or ces suies de café provenant de la torréfaction sont vendues (à un prix très modique) à des industriels pour l'extraction de la caféine : 3.000 kgr. de café torréfié fournissent de 3 à 4 kgr. de suie ;

2° Un principe nouveau d'aspect huileux apparaît : la *caféone* qui donne à l'infusion de café sa saveur et son arôme qui le font rechercher par tous les peuples ; c'est une huile pyrogénée brune, très odorante, dont il ne faut que des traces pour aromatiser quelques litres d'eau. La caféone a pu être retirée du café de la façon suivante :

a) du café moulu est mis à macérer dans l'eau et on distille ;

b) l'eau distillée ainsi obtenue est épuisée par de l'éther ;

c) on évapore la solution éthérée.

3° La majeure partie des matières hydrocarbonées du

grain vert se transforme en caramel qui détermine la coloration des grains et de l'infusion.

4° La plus grande partie de l'*albumine* et des *matières grasses* sont décomposées.

5° La *cellulose* du grain rendue friable par grillage devient poreuse et permet une extraction facile des produits solubles dans l'eau.

6° La *perte en poids du grain* est de 17 à 25 % ; par contre, il double de volume. La teneur en eau tombe à 2 %.

7° Le grain vert tel qu'il arrive en Europe est décortiqué, c'est-à-dire privé du péricarpe du fruit : coque et parche. Par la torréfaction le tégument argentin ou pellicule est détaché et entraîné avec les gaz par l'air chaud, la fève nue ou amande reste seule.

Donc le café n'acquiert ses qualités caractéristiques qu'autant qu'il est torréfié et bien torréfié. Francis Marre [1] : disait même, il y a quelques années (1919), « la valeur alibile du café est en rapport direct avec l'intensité de la torréfaction (à condition que celle-ci ne soit pas excessive), opération qui accroît à mesure les quantités de matières solubles et assimilables susceptibles de se former dans les grains ». Mais nous savons d'autre part que le café diminue de poids au fur et à mesure du grillage. Et ce dernier point est important à considérer au point de vue de la vente. Ainsi, prenons deux commerçants traitant du café vert de même origine : l'un torréfie parfaitement son café qui offre à l'œil la couleur « aile de hanneton » bien connue des gourmets ; l'autre, moins scrupuleux, arrête la torréfaction avant le moment opportun. Ce dernier aura un poids de marchandise supérieur au premier commerçant et retirera de la vente après torréfaction, un bénéfice plus grand que son concurrent. Or le prix de vente du café devrait être d'autant plus élevé que la torréfaction aura été plus poussée (sans atteindre toutefois la carbonisation superficielle du grain). En somme, dans le commerce des cafés, il en est souvent ainsi car on préfère payer plus cher un café bien

grillé (et dont l'arôme est bien développé), qu'un grain incomplètement torréfié dont l'odeur est à peine perceptible.

Compléments de la torréfaction.

Immédiatement après la torréfaction, le café passe :

1° A l'*épierreur* pour le débarrasser des petites pierres, des parcelles métalliques : clous, sous, etc., qui, bien qu'en très faible quantité, peuvent détériorer les moulins. Le plus souvent on emploie un appareil rotatif dont le principe est basé sur le classement des corps granuleux par ordre de densité lorsqu'on imprime à la masse une vibration ou un tremblement rapide ; les corps lourds descendent dans le fond tronconique du récipient et gagnent peu à peu son orifice d'évacuation.

2° *Au mélangeur* : un café complet de bonne qualité doit avoir à la fois de l'arôme, de la force, de la finesse. Or ces trois qualités essentielles ne sont pas réunies dans une même sorte de café. C'est pourquoi l'on est obligé de mélanger des cafés d'origine différente, ainsi par exemple du *Moka* qui donne de l'arôme, du *Haïti* qui donne de la force, du *Salvador* qui apporte la finesse.

Mais nous avons vu, d'autre part, que l'on ne pouvait torréfier que des broches homogènes, c'est-à-dire renfermant chacune tous grains de même origine. C'est pourquoi le mélange ne peut se faire qu'après torréfaction dans un *tambour tournant*.

II

L'enrobage et le lustrage du café torréfié.

Les usages loyaux du commerce exprimés par le *Congrès pour la répression des fraudes*, tenu en 1909, à Paris sous la présidence du Prof. Bordas et auxquels il y a lieu de se référer pour l'application de la loi du 1er août 1905, en l'absence de règlement d'Administration publique sur la matière, autorisent l'enrobage des cafés torréfiés avec le sucre ou avec une autre matière inoffensive et non hygrométrique. C'est une opération pratiquée depuis de longues années par les torréfacteurs ; lorsque l'enrobage dépasse 2 %, la proportion doit être indiquée.

La question s'est posée en 1921 de savoir si l'*huile de vaseline* pouvait figurer au nombre des matières inoffensives utilisées pour le traitement des cafés. Le Président du Syndicat du Commerce des cafés torréfiés au Havre avait écrit au Ministre de l'Agriculture pour lui présenter les avantages de l'emploi de l'huile de vaseline que l'on ne peut considérer comme une fraude car il n'y a pas d'augmentation sensible du poids du café offert à la vente. En effet l'on n'utilise au maximum que 250 gr. d'huile par 100 kgr. de café (et cette proportion n'est atteinte que pendant la saison froide) — avec une dose plus élevée, le café serait tellement gras qu'il deviendrait invendable. Cette dose maximum de 2 gr. 5 d'huile de vaseline par kilogramme de café capable de fournir au moins 20 litres d'infusion, ne se retrouve même pas dans celle-ci car presque tout est retenu dans le marc : de sorte que chaque tasse de boisson de café n'en renferme qu'une quantité

infinitésimale. D'autre part le lustrage du café répond à une habitude de la clientèle française qui ne saurait accepter un café mat. Or ce lustrage à l'huile de vaseline recouvre d'une pellicule très légère chacun des grains et assure au café torréfié une conservation plus longue.

Donc, double avantage :

1° Présentation séduisante du café sans nuire à la santé publique ;

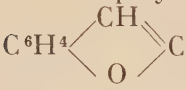
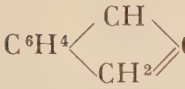
2° Conservation bien meilleure des grains.

A une demande du Ministre de l'Agriculture pour savoir si le lustrage et l'enrobage des cafés au moyen d'huile de vaseline pouvait être pratiqué sans inconvénient pour la santé publique, le *Conseil supérieur d'Hygiène publique de France*, par l'intermédiaire de son rapporteur Dr Richaud [2], déclarait qu'il n'y voyait aucun inconvénient si le lustrage était pratiqué dans les conditions indiquées par le Président du Syndicat des Torréfacteurs du Havre, l'huile minérale utilisée répondant aux prescriptions du Codex.

Donc la Législation actuelle concernant l'enrobage ou le glaçage (ou lustrage) des grains de café comprend l'autorisation accordée par le Congrès de Paris 1909 et celle plus récente (1921) de l'huile de vaseline, à la suite du rapport du Conseil supérieur d'Hygiène publique de France.

Or en 1923, J. Bordas [3] attirait l'attention sur l'emploi des *résines artificielles* pour l'enrobage du café, par un article publié dans les *Annales des Fraudes* que nous résumons rapidement ici : la fabrication des résines artificielles s'est beaucoup développée à l'étranger pendant la guerre et ces produits ont reçu de nombreuses applications depuis, notamment dans la fabrication des vernis, des encres d'imprimerie, de l'encollage du papier et aussi dans l'enrobage du café.

Leur composition chimique est connue et, d'après Richter, *Traité de chimie organique*, VII, alors que les résines naturelles : colophane, copal, sandaraque, succin, se forment par oxydation lente des essences au contact de l'air (ess. série terpénique), les résines artificielles sont des pro-

duits de polymérisation de la *coumarone* ou *benzo-furfurane*  et d'un carbure correspondant, l'*indène*  , ces deux corps se trouvant dans la fraction du goudron de houille passant à la distillation entre 175 et 185°.

On retire donc ces résines de l'*huile légère*, 1re étape du fractionnement dans la distillation du goudron de houille. Cette huile renferme la série des benzols (benzols légers et benzols lourds) ; les benzols lourds donnent un produit connu dans le commerce sous le nom de « *solvent-naphta* » qui contient, à côté de divers hydrocarbures, de phénols et de bases pyridiques, de la coumarone et de l'indène. L'extraction en partant du solvent-naphta s'opère ainsi : les benzols bruts sont d'abord débarrassés de leurs bases et des phénols à l'aide de lessives alcalines, puis raffinées par lavage avec SO^4H^2, parfois avec des sels métalliques (Al^2Cl^6) : les résines coumaroniques prennent naissance, une partie restant en solution dans le benzol et que l'on sépare par distillation ; l'autre partie dissoute dans SO^4H^2 et que l'on sépare par précipitation avec l'eau. Un solvent-naphta de bonne qualité fournit de 8 à 10 % de résine que l'on coule directement dans des tonneaux enduits de glaise quand la température descend à 150°.

Or ces résines coumaroniques ne sont ni toxiques ni hygrométriques, mais leur emploi dans l'enrobage du café présente l'inconvénient suivant : celui de produire un vernis autour du grain formant une couche absolument imperméable empêchant toute évaporation de se faire. On peut donc, de cette façon, emprisonner à l'intérieur du grain une quantité d'eau assez élevée, surtout si on en ajoute volontairement en faisant arriver, par exemple, cette eau à l'état de vapeur sur les fèves chaudes au moment de leur extraction du torréfacteur. Dans ce cas l'enrobage à l'aide de ces résines masque un mouillage des grains et tombe sous le coup de la loi du 1er août 1905.

Comment reconnaître cet enrobage ?

Alors que les résines naturelles ont un indice d'acidité élevé, un indice de saponification et un indice d'iode bien déterminés, sont optiquement actives, très solubles dans l'alcool, les résines artificielles, chimiquement neutres, ne sont pas saponifiables, sont très peu solubles dans l'alcool, insolubles dans les alcalis, mais solubles dans l'éther, la benzine, l'acétone. Pour déceler l'enrobage du café à l'aide de ces résines, on traite les grains par la benzine et, après évaporation à sec, on obtient un mélange de matières grasses et de résines coumaroniques comme résidu. On saponifie : le résidu insaponifiable de résine est caractérisé, d'après Kraemer et Splidker, de la façon suivante : en reprenant par 5 cm^3 de benzine et ajoutant 5 cm^3 SO^4H^2 on obtient après deux minutes une coloration rouge ; la vaseline ou l'huile de vaseline également solubles dans la benzine ne donnent pas de coloration ; la gomme-laque employée aussi pour l'enrobage est très peu soluble dans le solvant.

En 1919, W. Friese [4] donnait un procédé général de détermination de l'enrobage du café qui consistait à traiter 10 gr. de grains torréfiés par 100 cm^3 d'un mélange formé à parties égales d'eau, alcool, éther pendant une minute. Filtrer, rincer, évaporer, peser le résidu sec : un café non glacé donne environ 0,50 de résidu ; un café glacé peut donner plus de 1 gr.

Mais il faut s'assurer que le produit extrait n'est pas constitué par de l'huile de café dont certaines variétés exsudent une quantité appréciable, et toujours doser l'humidité qui ne doit pas dépasser 4 %.

III

La pulvérisation du grain de café : les moulins à café.

La pulvérisation du grain présente une grande importance pour la préparation du café-boisson : avec une poudre grossière on obtient un café clair et peu chargé ; avec une poudre fine, au contraire, l'épuisement est meilleur. Mais est-il nécessaire d'avoir une poudre impalpable ? Nous ne le croyons pas, d'autant plus qu'avec cette dernière la filtration est plus difficile par suite de colmatage et la poudre passe en partie dans l'infusion.

Dans le commerce du café on sait :

1° Que la ténuité de la poudre doit être proportionnée au diamètre des trous du filtre employé à la confection de la boisson : plus réduites sont les mailles de ces filtres, plus fin devra être moulu le café à employer ; et dans les appareils dit Filtres Express où un mélange de vapeur et d'eau passe sur des filtres à perforation extrêmement fine de l'ordre d'une pointe d'épingle, il est nécessaire d'employer une mouture très fine ;

2° Le café doit être moulu d'une façon homogène : il faut éviter, notamment quand on fait du café au percolateur, la présence de parties impalpables qui sont entraînées et déposent au fond de la tasse.

Il est un point sur lequel il est nécessaire d'insister : c'est que le café doit toujours être *fraîchement moulu* pour préparer le café-boisson : la poudre de café perd en effet

de son arome et de ses propriétés par la conservation. C'est pourquoi le café est toujours conservé en grains, soit dans des boîtes hermétiquement fermées (Economie domestique), soit dans des sacs de toile à mailles très fines après torréfaction. On ne rencontre donc pas de café moulu dans le commerce : on moud le grain à mesure des besoins aussi bien dans les ménages que dans les établissements où l'on consomme de grandes quantités de café : hôtels, restaurants, cafés, pensions, armée.

I. — Dans l'*Economie domestique* on se sert de petits moulins à main, à noix d'acier, que l'on serre plus ou moins suivant la ténuité que l'on veut donner à la poudre. En général on obtient avec ces moulins une poudre qui laisse passer au tamis n° 52 (poudre très fine 60 %).

Pour les analyses de café et pour le dosage de la caféine la plupart des auteurs conseillent de pulvériser les grains au *moulin turc* qui permet d'avoir une poudre excessivement fine (impalpable disent les prospectus de propagande).

Nous avons voulu nous rendre compte, en pulvérisant des grains de café de même origine, les uns au moulin turc, les autres au moulin ordinaire de ménage fortement serré, si les poudres obtenues différaient de ténuité : 12 gr. de grains ont été pulvérisés dans chaque cas et nous avons pris 10 gr. de poudre que nous avons passées au tamis n° 22 (Codex, 1908). Avec le moulin turc 6 gr. 22 de poudre ont passé, 6 gr. 32 avec le moulin à café ordinaire. En somme, nous avons obtenu la même ténuité de poudre dans les deux cas.

II. — Dans le commerce, on se sert le plus souvent aujourd'hui, pour avoir des quantités de poudres de café souvent considérables à utiliser dans une journée, de *moulins électriques* qui comprennent en principe : un moteur électrique, un jeu de meules sur un socle et une boîte de réception du café moulu.

La mouture du café, dans les moulins utilisés le plus couramment en France est obtenue par broyage entre une

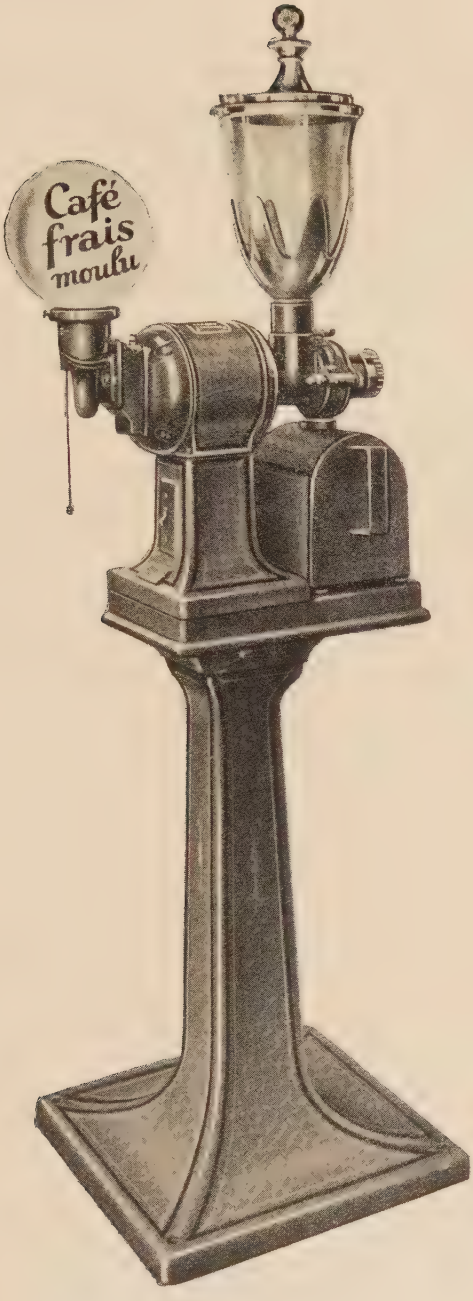


FIG. 3. — *Moulin électrique à café.*

meule mobile tournant à 1.400 tours-minute environ et une meule fixe : le degré de moulure voulue est obtenu par l'éloignement ou le rapprochement de la meule mobile par rapport à la meule fixe. Les meules employées sont en fonte aciérée, particulièrement dure. Les faces en sont parfaitement dressées.

Le café est acheminé entre les meules par un petit convoyeur à vis sans fin Les dentures sont réalisées de telle sorte que les grains passent d'abord entre des dentures grossières qui concassent le café, avant de se trouver pulvérisés entre les dentures plus fines se trouvant à la périphérie des meules.

On obtient ainsi un broyage régulier, progressif avec le minimum d'échauffement ce qui est très important à considérer, car celui-ci fait perdre de l'arôme à la poudre.

IV

La préparation du café-boisson.

Nous l'envisagerons d'abord dans l'Economie domestique : préparation familiale à l'aide de la cafetière ; ensuite dans le commerce du café : préparation industrielle à l'aide des percolateurs.

a. — Préparation du café dans l'économie domestique : *la cafetière.*

De nombreux modèles de cafetières ont été proposés depuis le plus ancien et que l'on utilise encore aujourd'hui : la *cafetière en porcelaine* surmontée d'un filtre avec une grille fixe et une grille mobile servant à maintenir la poudre de café.

Cadet de Vaux dans le livre du *Parfait Limonadier* indique les deux procédés que l'on utilise pour préparer le café dans les ménages avec cet appareil : la *décoction*, en enlevant le filtre et faisant bouillir le café dans l'eau jusqu'à ce que la « mousse » ait disparu. On laisse reposer et on décante pour servir limpide. C'est encore le procédé qui est employé en Orient pour préparer le café turc, et l'on vous sert le tout bien chaud, poudre et boisson, dans votre tasse ; vous attendez pendant quelques minutes que la poudre ait déposé pour absorber le liquide qui surnage ; l'« *infusion* » en versant l'eau bouillante sur le filtre en deux fois, la seconde fois quand le premier liquide commence à couler ; c'est donc une *lixiviation*. Mais, ainsi que le dit

Cadet de Vaux, « il ne s'agit pas ici pour faire un bon café d'épuiser la poudre de tous ses principes solubles, mais bien de faire passer seulement dans la boisson ceux de ces principes qui donnent l'arome et le parfum à l'exclusion de

Fig. 4. — *Cafetières et moulin a café* : 1 et 2. Cafetières françaises. — 3. Filtre-tasse individuel. — 4. Cafetière russe. — 5. Moulin à café turc. — 6. Cafetière orientale.

l'acide gallique, des résines, etc., qui donneraient au café une saveur âcre et amère. »

Nous nous souvenons dans notre jeunesse de l'emploi d'un modèle en fer blanc, qui servait comme la cafetière en porcelaine à la fois de filtre et de réservoir et qui permettait de préparer plusieurs tasses de café en utilisant

2 cuillerées à café (environ 10 gr.) de poudre par personne.

Le *filtre individuel*, l'« *uni-tasse* » comme on l'appelle encore, a fait son apparition et est toujours employé de nos jours : le filtre est placé sur le verre qui sert à recueillir l'« infusion ». Il est bon de verser au préalable de l'eau bouillante dans celui-ci pour avoir une boisson très chaude.

Des cafetières de table, en verre résistant au feu, sont apparues ; ainsi toute une série fondées sur le même principe : la cafetière verseuse dans laquelle on met l'eau à bouillir, montée sur un support et pouvant être chauffée soit avec une lampe à alcool, soit avec un réchaud électrique ;

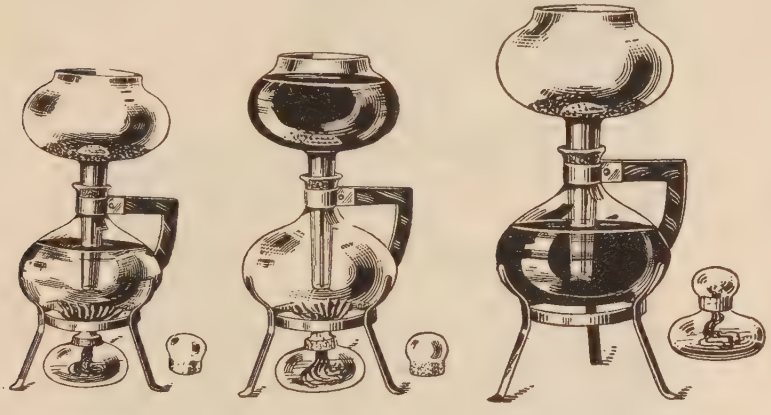


Fig. 5. — *Cafetières de table* : les 3 temps de la préparation.

elle est surmontée d'une « tulipe » en verre portant un filtre sur lequel on place la poudre de café. Sous la pression de la vapeur l'eau bouillante monte dans la tulipe. On agite la poudre et on laisse en contact (une ou deux minutes d'infusion). On supprime la source de chaleur et le café chaud redescend dans la verseuse.

Pour obtenir un café plus concentré, on renouvelle l'ébullition.

La « *Cafetière russe* » ou à renversement est constituée également par deux récipients : un dans lequel on place l'eau à bouillir, surmonté d'un filtre à double grille pour

maintenir la poudre ; on couvre avec le second récipient à bec et on visse le manche. La cafetière étant bien fermée est posée sur son support. Lorsque l'eau est portée à l'ébullition, la vapeur se dégage par le bec, on éteint la lampe et on retourne la cafetière : la lixiviation s'opère et quelques minutes après on peut servir chaud.

Ainsi donc, dans tous ces appareils, on a un *filtre* conte-

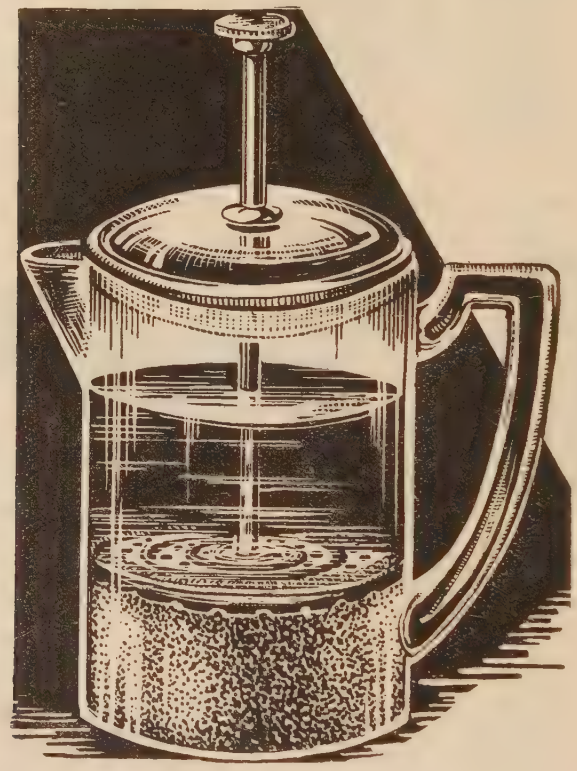


Fig. 6. — Autre type de cafetière.

nant la poudre de café et dans lequel arrive l'eau bouillante, la lixiviation qu'on appelle « infusion » s'effectue en quelques minutes et la boisson chaude recueillie dans un récipient en porcelaine, en verre, en métal selon les cas est prête à servir dans les tasses si l'on prépare pour plusieurs

personnes ou recueillie directement dans sa tasse lorsqu'on fait usage du filtre individuel.

Le filtre présente une importance dans la préparation du café car s'il est fait de mailles très fines il retient facilement la poudre et le liquide passe lentement ; si au contraire ses mailles sont larges, la filtration est très rapide le liquide clair et peu chargé et de la poudre est entraînée.

Le *récipient* contenant l'infusion préparée doit être mauvais conducteur de la chaleur pour éviter le refroidissement de la boisson, car le meilleur café est encore celui qui est servi très chaud.

Dans d'autres cafetières en céramique ou en porcelaine, on verse l'eau bouillante sur la poudre placée au fond ; on laisse infuser pendant deux ou trois minutes et après avoir appliqué le couvercle qui laisse passer la tige d'un piston terminé par une plaque filtrante. Après ce temps on appuye légèrement sur le piston jusqu'à complète résistance ; l'infusion traverse les pores de la plaque et est prête à servir.

Le *café turc*, café de prédilection des Orientaux, des Européens du centre, des Africains du nord, est obtenu avec des grains passés au moulin turc : la poudre obtenue est placée (une cuillerée à café par personne) dans une cafetière spéciale nommée « Ibrik », avec autant de sucre en poudre. On ajoute de l'eau bouillante. On chauffe à l'ébullition à trois reprises et l'on sert bouillant, après agitation, dans de petites tasses. Laisser reposer au moins 10 minutes. On absorbe le liquide surnageant. On préconise de boire un verre d'eau fraîche après.

b. — Préparation du café dans le commerce : *les percolateurs.*

L'appareillage qui sert actuellement à préparer de grandes quantités de café-boisson dans les « cafés », les hôtels, les restaurants d'une part, dans les grandes collectivités : pensions, armée, etc., de l'autre, n'a pas été mis au point

du jour au lendemain et il est passé par de nombreuses modifications et perfectionnements successifs que nous sommes heureux d'exposer ici grâce à l'amabilité d'un industriel parisien dont la famille s'est spécialisée de père en fils depuis 1862 dans la fabrication des Percolateurs (1).

Historique de l'appareillage industriel.

I. — Avant 1850 :

a) Chez les débitants de boissons de l'époque et surtout chez les crémiers qui servaient les petits déjeuners, on

Fig. 7.

trouvait des appareils semblables à ceux des ménages et dénommés « *Filtres* », composés d'un panier métallique portant une grille comme fond, sur laquelle on chargeait le

(1) Nous adressons nos plus sincères remerciements à MM. Grouard fils et à leur neveu M. Pédraglio, qui se sont intéressés à notre travail, nous ont donné tous les renseignements concernant les Percolateurs, ont prêté les clichés de ces appareils et nous ont fait visiter leur usine de fabrication de la rue Morand, à Paris, la plus grande de France.

café pulvérisé. Sur cette poudre on versait de l'eau bouillante : le filtrat était la boisson.

b) Chez les hôteliers, restaurateurs, aubergistes on employait un autre appareil qui est encore utilisé aujourd'hui : *la Cafetière « au bâton »* (1) ou par cuisson : marmite en cuivre rouge, étamée intérieurement. Sur la poudre on verse l'eau bouillante. On porte une minute au maximum sur le gaz. On agite avec une spatule en bois; on retire du feu, on met le couvercle et on laisse infuser une heure. C'est donc une préparation par digestion (et non coction) et infusion à la fois.

Ce procédé présente deux inconvénients : 1° perte de l'arome à l'air libre pendant l'agitation ; 2° mauvais rendement. On l'a perfectionné en utilisant une marmite fermant hermétiquement, sorte d'autoclave ou de marmite de Papin ; l'agitation se fait de l'extérieur à l'aide d'une manivelle actionnant une roue dentée, laquelle est en communication avec un agitateur à ailettes. Mais le rendement est toujours insuffisant.

II. — **En 1850** : Création du premier *Percolateur* par Lejuste, artisan ferblantier de la rue Saint-Denis à Paris : il se compose de deux récipients : un bouilleur qui fournit de l'eau bouillante sous pression à un filtre comprenant en réalité deux filtres concentriques ; un grand filtre renfermant de la poudre « fraîche » de café, un plus petit filtre dans le premier comprenant « un marc » d'opération précédente, qui n'est pas épuisé complètement. Cet appareil, créé sur les conseils de Grouard père à titre d'expérience, est perfectionné et en 1862 un brevet est pris pour un Percolateur à un seul corps, et la maison Lejuste et C^ie^ est créée à cette date pour l'exploitation des brevets (schéma, p. 36).

A partir de cette époque des modifications sont apportées successivement à l'appareil dont le principe demeure, et cela suivant les besoins de la clientèle. Dès le début le café, dont la consommation n'est pas encore répandue

(1) Voir fig. 7, page 34.

comme de nos jours, est débité de suite à des heures fixes de la journée, surtout le matin ; les appareils d'un débit fixé d'avance conviennent.

On cite les établissements qui débitent 10, 20, 30 litres de café en une heure. Mais les mœurs évoluent, les besoins changent et l'usage du café se répartit au cours de plusieurs heures : il faut alors garder « l'infusion » comme on

Fig. 8. — *Cafetière-Percolateur Lejuste.*

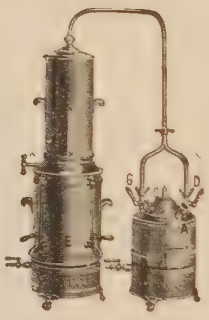


Fig. 9. — *Percolateur.*

l'appelle, pour la servir une ou deux heures après sa fabrication. Elle est d'abord gardée au chaud au bain-marie dans des récipients en porcelaine dénommés « Copettes » de 2 litres maximum. Puis on fabrique des pots plus grands, jusqu'à 10 litres, que l'on conserve dans des bains-marie qui sont, à cette époque, des œuvres d'art sur les comptoirs des débitants, et on soutire le café à l'aide d'un tube à siphon muni d'un robinet. Mais tout ceci est très encombrant, peu pratique, nécessitant un transvasement du café à l'air libre, ce qui nuit à sa bonne conservation.

Alors vient l'idée de relier directement le Percolateur au bain-marie à l'aide d'un tube muni d'un robinet d'arrêt : le café « infusé » dans le percolateur passe par gravité dans un pot en grès où il se mélange et se garde au chaud grâce au bain-marie qui l'entoure et dont l'eau est maintenue chaude à l'aide d'un petit brûleur à gaz. Ceci est un réel progrès qui est encore employé de nos jours.

Le principe du percolateur fait son chemin et bientôt les grandes administrations, l'armée, emploient des appareils de grande capacité, de 200, 300 et même 500 litres, chauffés au charbon, puis à la vapeur, enfin à l'électricité.

Vers 1890, un commerçant dont le nom deviendra célèbre à Paris, Biard, crée le premier établissement de débit populaire de café et s'adresse à Grouard père pour

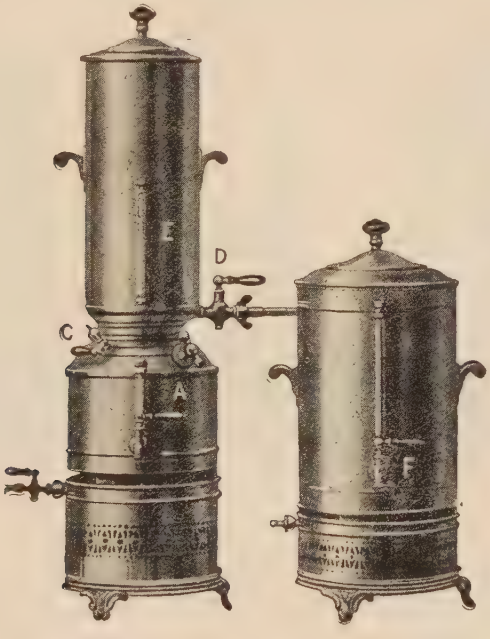


Fig. 10. — *Percolateur « type Biard ».*

l'appareillage : celui-ci lui fournit un Percolateur avec bain-marie indépendant, dénommé « type Biard » : le bouilleur, l'infuseur ou saturateur et le bain-marie dit

« Champoreau » forment trois pièces indépendantes, au lieu d'une seule comme dans le premier Percolateur Le-juste ; on peut donc nettoyer les deux premières pendant que la troisième assure le service (Schéma, p. 37).

Vers 1900 apparaît un modèle très pratique qui est encore actuellement très répandu : deux Percolateurs alimentent en café frais un bain-marie central ; de cette manière un débitant obtient ainsi des « infusions » renouvelées et toujours fraîches ; un Percolateur fonctionne pendant que l'autre est en charge et alternativement.

En résumé, pendant 50 ans (1850-1900) la préparation du café en grande quantité a consisté à fabriquer une

Fig. 11. — *Percolateur*, modèle 1900.

« infusion » de café — le terme de lixiviation ou percolation conviendrait mieux — en faisant passer sur une quantité donnée de poudre de café une quantité déterminée d'eau bouillante, à l'abri de l'air.

Un peu avant 1900, les besoins de la clientèle augmentant, on demanda aux constructeurs de Percolateurs de

procurer de l'eau bouillante et de la vapeur à basse pression soit pour faire des infusions, soit pour chauffer directement par barbottage des liquides froids : lait, vin, soit pour obtenir du chocolat par dissolution du chocolat granulé dans de l'eau ou du lait.

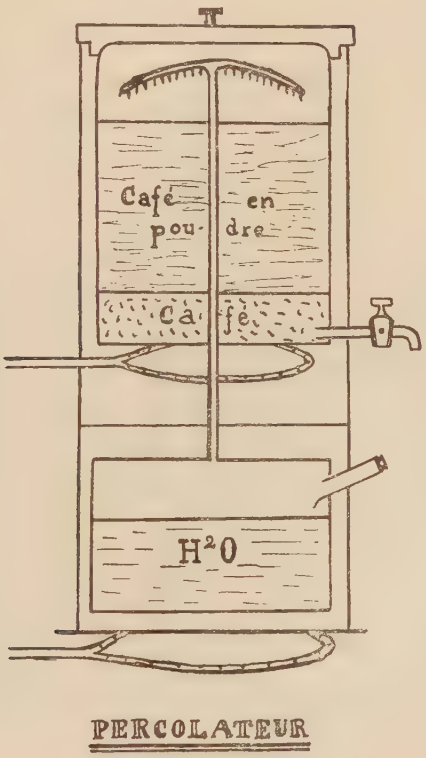


Fig. 12. — Schéma du *percolateur*.

A partir de ce moment paraît le grand bouilleur donnant eau bouillante et vapeur, mais vapeur à 300 gr. au plus.

III. — **De 1900 à nos jours** : En 1900, apparaît le *Filtre express*, percolateur à chaud sous pression qui permet d'obtenir le café à la tasse, fabriqué tasse par tasse (filtre individuel) devant le client :

1° une chaudière close donne à la fois eau bouillante et vapeur à 1 kg de pression, température 108° ;

2° cette eau bouillante sous pression arrive sur le café placé dans un filtre individuel et provoque la lixiviation rapide à température très élevée. On termine en faisant passer un courant de vapeur sur le marc pour déplacer le liquide restant.

Cet appareil, au début, n'eut pas de succès en France parce que le café était trop clair, chargé de poudre passée

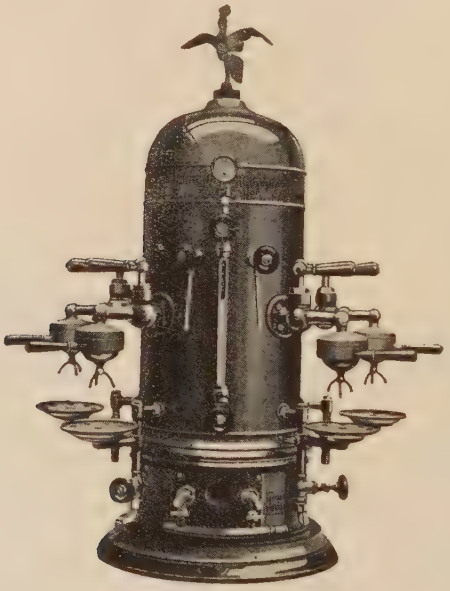


Fig. 13. — *Percolateur* « *La Française* », grand modèle.

sous l'effet de la pression. Il fut apprécié en Italie et nous revint en 1907 légèrement perfectionné : le café obtenu était limpide.

Remarque. — Ce terme : café express, ne veut pas dire café obtenu rapidement, mais il vient du mot italien « expresso » qui veut dire café *exprimé*, épuisé complètement d'abord par l'eau bouillante, puis par la vapeur.

Inconvénients. — 1° l'eau bouillante sous pression (température 108) enlève tous les principes du café y compris le tanin, les principes amers ; 2° l'arome du café est entraîné dans l'air.

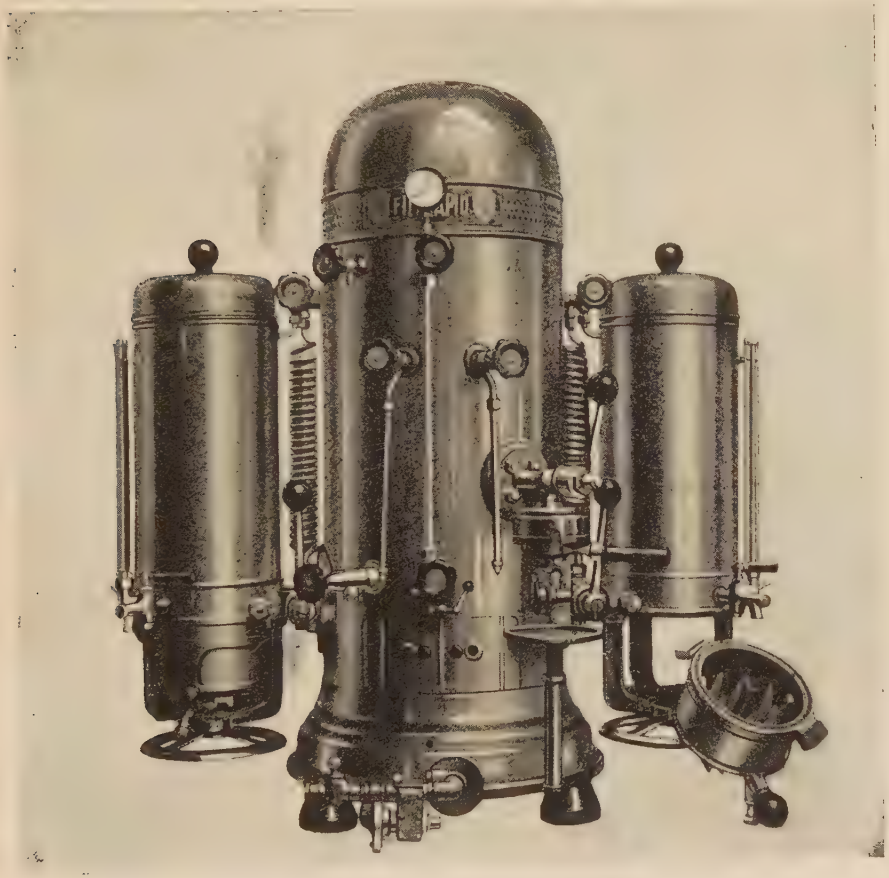


Fig. 14. — *Percolateur Filtrapid*, de débit moyen (Grouard fils).

Résultat. — On obtient un café sans arome et de goût amer ; de plus un tel café ne peut se conserver au bain-marie.

Des perfectionnements ont été apportés par la maison Grouard fils :

En 1931 création du *Filtrerapid* permettant d'épuiser le café de bas en haut à l'aide d'eau bouillante et de vapeur à une pression de 700 à 1 kgr. : ici la filtration a lieu

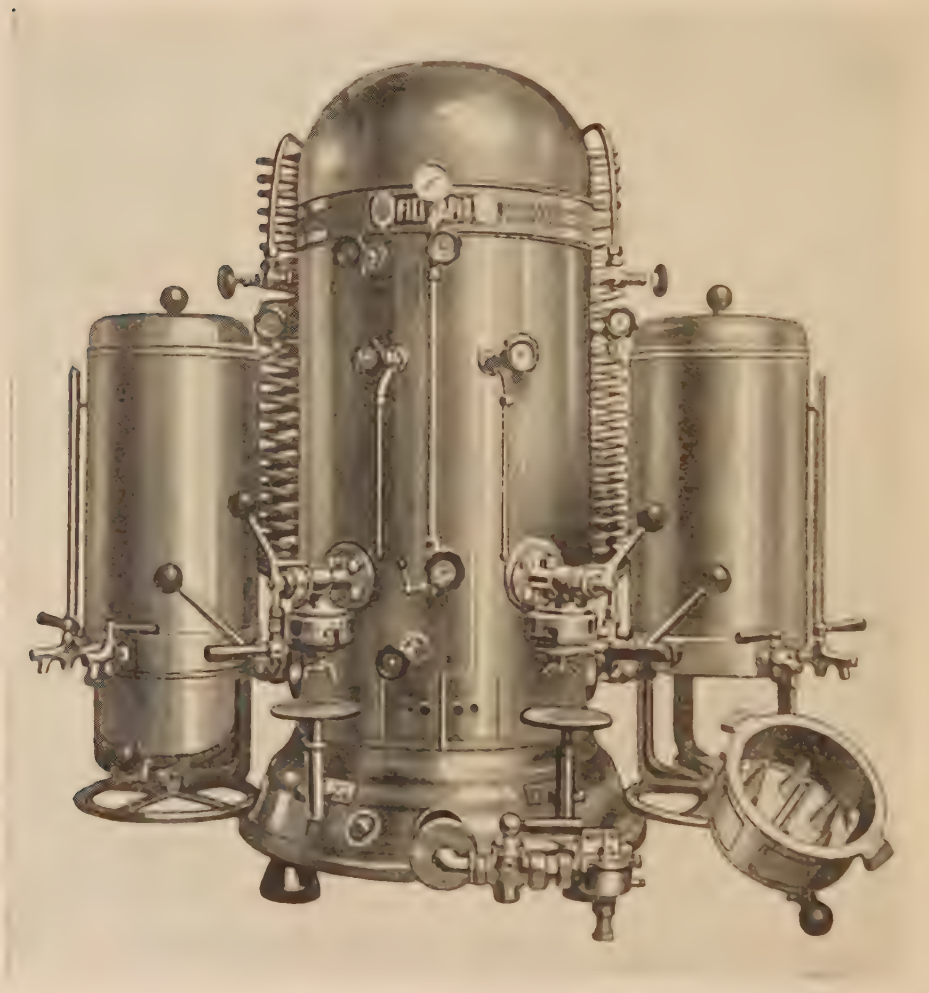


Fig. 15. — *Percolateur Filtrapid*, à grand débit (Grouard fils).

en vase clos, c'est-à-dire à l'abri de l'air, et le café conserve son arome, mais le tube central de la réserve est porté à une température élevée et reste en contact direct avec le

liquide qui s'altère, d'où mauvaise conservation. De plus, pas d'opération continue.

En 1933, création du *Filtrex* : un serpentin de décompression permet de réduire la pression de vapeur à 300 gr. maximum (t. 104°). Un robinet à trois voies permet d'envoyer

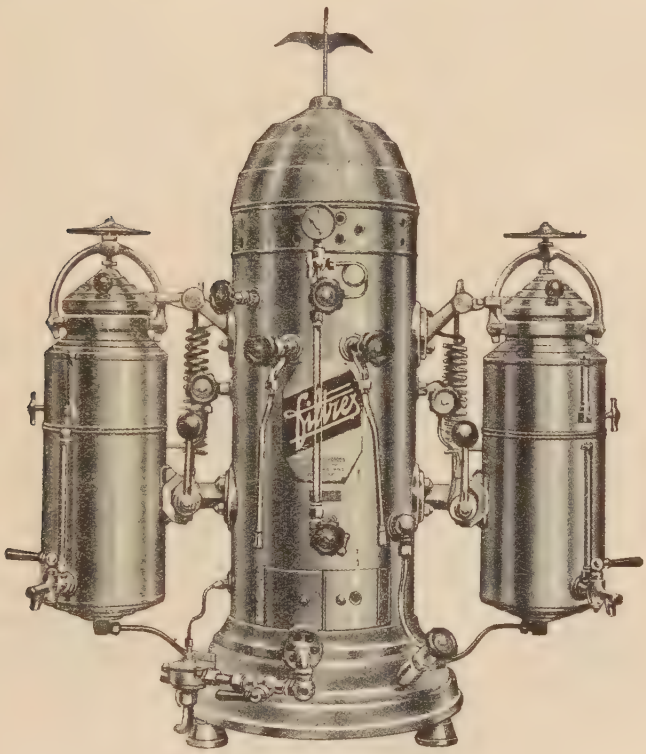


Fig. 16. — *Percolateur Filtrex*, pour petits établissements.

à volonté de l'eau bouillante, de la vapeur décomprimée pour achever l'épuisement et de fabriquer à volonté le café à la tasse ou la mise en réserve :

1° Le bouilleur porte deux tubes ascendants A et B avec deux robinets de commande : le tube A ne plonge qu'à moitié dans le bouilleur. Quand son robinet est ouvert la pression fait monter l'eau dans le saturateur, simplement pour imbiber le café ; le tube B plonge au fond du bouilleur,

quand le robinet A est fermé et le robinet B est ouvert, l'eau monte au saturateur et vient épuiser le café ;

2° Le saturateur est un double filtre contenant la poudre de café ;

3° La réserve ou champoreau comporte un entonnoir

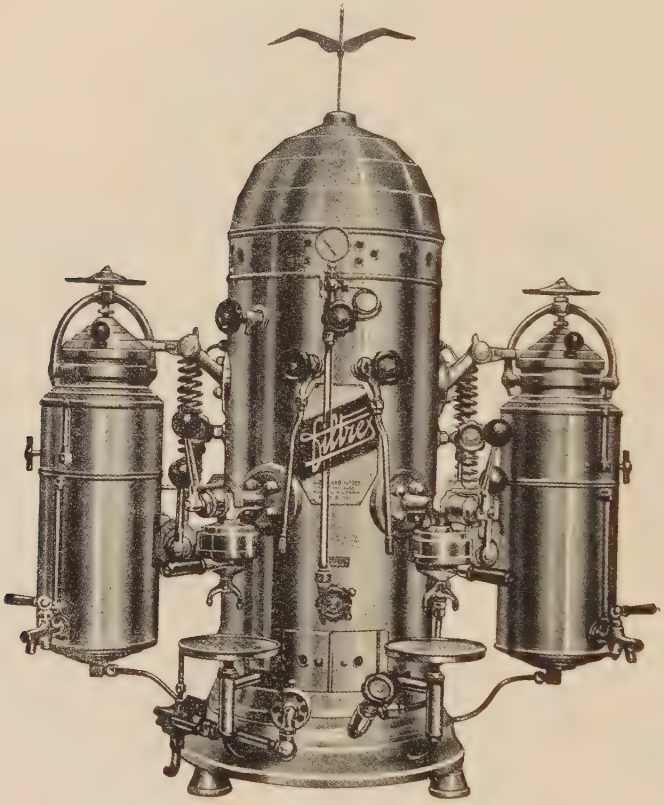


Fig. 17. — *Percolateur Filtrex*, pour grands établissements.

à longue douille permettant à « l'infusion » d'arriver au fond du pot en grès et assurant ainsi le brassage ; ce pot est placé dans un bain-marie chauffé au gaz : température 80-85 ; le café, à l'abri de l'air, conserve son arome.

Cet appareil : débit moyen 18 litres, est à *fonctionnement continu* ; les 6 litres d'eau chaude du bouilleur passent au

saturateur et arrivent à la réserve ; ils sont remplacés par 6 autres et ainsi de suite. Durée d'une opération : environ 15 minutes.

Avantage de cet appareil qui est très employé actuellement : par suite de la décompression en vase clos le café conserve son arome, n'est pas chargé de produits amers.

De plus la réserve en grès est entourée d'un serpentin de vapeur au lieu du chauffage au bain-marie : il en résulte que la température du café stocké est beaucoup plus uniforme et ce dernier de meilleure conservation.

L'appareil distribue également de l'eau bouillante pour infusions en vase clos et de la vapeur pour réchauffer les liquides.

Un régulateur de gaz permet de mettre le gaz en veilleuse automatiquement lorsque la pression de vapeur arrive à 300 gr. dans le bouilleur.

En somme donc, et c'est l'opinion de M. Grouard fils, l'appareil à grand débit qui semble donner les meilleurs résultats actuellement non seulement au point de vue économique : quantité fabriquée avec le minimum de frais, mais surtout au point de vue gustatif : qualité du café, conservation de son arome et de ses propriétés, est celui qui permet une lixiviation lente à l'abri de l'air d'une poudre très fine de café avec de l'eau à une température voisine de 100° et sous une pression peu élevée et constante.

DEUXIÈME PARTIE

La détermination de la teneur en caféine.

I

Méthodes de dosage de la caféine.

A. — Une étude comparative des méthodes les plus employées pour le dosage de la caféine a été faite en 1933 par E. de Berredo Carneiro [7] à l'occasion de recherches entreprises en collaboration avec le Prof. G. Bertrand sur la composition chimique des divers organes du guarana et de la pâte préparée avec les graines de cette plante.

L'auteur qui n'envisage que 4 méthodes, les classe en 2 groupes suivant leur mode d'extraction :

1° D'après lui, la plupart des chimistes, autrefois, considéraient la caféine comme un corps basique que l'action d'un alcali était seule capable de mettre complètement en liberté, et on ne manquait pas, en conséquence, de mélanger la matière première à analyser avec de la chaux, de l'ammoniaque ou de la soude, libre ou carbonatée (l'auteur aurait pu ajouter de la magnésie calcinée), avant de procéder à l'extraction. Il en est encore de même dans les 2 méthodes de Mme Gobert [8] 1926, de Uglow et Schapiro [9] 1928.

2° Si la caféine peut donner des sels définis avec les acides dans certaines conditions, elle se libère aisément au sein de l'eau, par simple hydrolyse et peut être extraite

en totalité de sa solution, même acide, par un solvant neutre, le chloroforme par exemple, ainsi que l'a montré G. Bertrand en 1902. De là les deux méthodes : de G. Bertrand [10] 1902, appliquée au guarana [17] et de Leudrich et Nottbohm [11] 1909.

Après la description des techniques des 4 méthodes, de Berredo Carneiro donne ensuite les résultats qu'elles lui ont fourni en les appliquant à deux échantillons de pâte de guarana de fabrication indigène et industrielle :

Méthode de dosage	Pâtes de Guarana		Point de fusion (Bloc Maquenne.	Durée moyenne d'un dosage
	G. indigène. Caféine anhydre	G. industrielle. Mat. sèche		
S. Gobert	4,79 %	4,17 %	226-227°	12 h.
Uglow et Schapiro ...	4,86	4,20	232-233°	5 h.
G. Bertrand	4,85	4,24	233-234°	3 h. 30
Lendrich et Nottbohm	4,76	4,18	220-221°	7 h.

Conclusions. — Les 4 méthodes examinées donnent des résultats assez voisins.

Cependant, d'après l'auteur, quelques différences :

1° Les méthodes G. Bertrand et Uglow Schapiro lui ont donné une extraction plus complète et plus exacte car le produit qu'elles ont fourni est d'un poids légèrement supérieur et plus pur (point de fusion) ;

2° La durée des opérations est plus faible.

L'auteur considère la méthode de G. Bertrand comme la plus exacte et la plus rapide.

Nous allons voir que le Formulaire des Hôpitaux militaires qui utilise cette méthode pour le dosage dans les cafés verts, a été obligé de la modifier en la complétant pour les cafés torréfiés, car elle fournissait une caféine fortement colorée et, par suite, impure.

B. — A notre avis, les méthodes nouvelles qui se trouvent en présence actuellement parmi les plus susceptibles d'ap-

plication sont plus nombreuses que ne l'a indiqué DE BERREDO CARNEIRO. Et, d'autre part, ce n'est pas surtout par le mode d'extraction qu'elles diffèrent entre elles. En effet, ainsi que l'a dit Mme GOBERT en 1926 et L. WEIL en 1927, il est nécessaire, pour extraire la totalité de la caféine d'un café, d'humecter le produit et de le laisser en contact soit avec de l'eau, soit avec de l'ammoniaque, avant de faire l'extraction, pour enlever toute la caféine. Et c'est ce qui se passe dans toutes les méthodes que nous verrons plus loin. C'est principalement à la fin du dosage, c'est-à-dire dans la purification de la caféine brute obtenue que les méthodes se différencient les unes des autres.

A ce dernier point de vue, nous pouvons les classer ainsi :

I. — **Purification physique par sublimation** : méthode de J. BURMANN [12] 1910 ; méthode de E. PHILIPPE [12 *bis*] 1912-1916 : appliquées au café et au thé. Pesée de la caféine.

II. — **Purification chimique** : pesée de la caféine. Défécation au sous-acétate de plomb et SO^4H^2.

1er GROUPE.

A) Méthode de G. BERTRAND [10], application au guarana.

B) Méthode du Formulaire militaire, application au café (complétée pour café torréfié).

2e GROUPE.

A) *Purification avec MnO^4K et eau oxygénée acétique* : méthode de LENDRICH et NOTTBOHM [11] 1909.

B) *Avec paraffine, MnO^4K et eau oxygénée acétique* : méthode de Mme GOBERT [8] 1926.

C) *Avec acide sulfurique, paraffine, MnO^4K et eau oxygénée acétique* : méthode du Prof. A. GUILLAUME, 1935.

3e GROUPE.

A) *Avec solution saturée de SO^4Cu et CO^3Na^2* : méthode de UGLOW et SCHAPIRO, 1928 ;

B) *Avec MnO^4K et solution saturée SO^4Cu et CO^3Na^2* : méthode de Grossfeld et Steinhoff [13], 1931.

III. — **Méthodes sans purification :**

α) Le résidu de caféine brute, après traitement par lait de magnésie, est repris par un solvant : après distillation, *dosage de l'azote total* méthode Trillich et Gockel [14] 1897, application au café.

β) La solution chlorhydrique de caféine brute est précipitée par l'acide silicotungstique, incinération, *pesée du résidu* : méthode Bonn et Ch. Desgrez [15], 1931 : application aux cafés-boissons et extraits de café, urines.

I. — Purification physique par sublimation.

A. — **Méthode de J. Burmann** : purification par sublimation (1910).

1° Principe. — a) *Dessécher et dégraisser* (à l'aide d'éther de pétrole) 5 gr. de poudre de café.

b) *Extraction de la caféine brute* : avec le chloroforme en présence d'ammoniaque diluée.

c) *Purifier par sublimation* dans un appareil spécial et à une température de 210-240°, pendant 3 heures, de toute la caféine ; dissoudre l'alcaloïde pur dans le chloroforme, évaporer, sécher, peser.

Travail exécuté au laboratoire de la Zyma, à Aigle (Suisse).

2° Technique. — a) *Détermination de l'humidité* : 5 gr. de café moulu très fin dans une capsule tarée, dessécher jusqu'à poids constant dans une étuve au bain-marie ou dans le vide : $p \times 20$ = poids d'eau %.

b) *Détermination des matières grasses* : épuiser par 100 gr. d'éther de pétrole, filtrer, évaporer au bain-marie, puis à l'étuve à 100°, peser le résidu : $p \times 20$ = poids de matières grasses.

c) *Extraction de la caféine brute* : épuiser la poudre, dégraissée et séchée, par le chloroforme en présence d'ammoniaque à 10 %. Filtrer, évaporer dans un Erlen au bain-marie, sécher à l'étuve : $p \times 20$ = caféine brute.

d) *Purification par sublimation* :

α. Appareil. — Eprouvette à 2 étranglements : au fond la caféine brute :

Au 1er étranglement : tampon d'amiante lavée (peu serré) ;

2e étranglement : tampon de coton.

Verre de Bohême contenant paraffine fondue et thermomètre.

β. Opération. — Reprendre le résidu de caféine brute par le chloroforme et verser dans l'éprouvette, dessécher à 100° ou dans le vide. Placer l'amiante et le coton. Immerger l'éprouvette au-dessus de l'étranglement. Chauffer vers 210-240° en réglant la flamme, pendant 3 heures — la caféine est entièrement sublimée au-dessus de l'étranglement; — sectionner par un trait de lime l'éprouvette au niveau de l'étranglement inférieur — dissoudre la caféine pure dans du chloroforme dans un Erlen taré — évaporer au bain-marie, sécher, peser :

$$(p\ 20) + 2 \text{ mgr. } 5\ (1) = \text{caféine pure.}$$

Le résultat, d'après l'auteur, est bien suffisamment exact pour une analyse industrielle. Pour avoir une caféine absolument pure fondant entièrement à + 234° en tube capillaire, il faudrait faire une 2e sublimation.

Vérification de la valeur de la méthode :

A l'aide d'une solution de caféine de titre connu incorporée à un mélange de substances constituant des impure-

(1) Les 2 mgr. 5 ont été ajoutés dans le but de tenir compte de la solubilité de la caféine dans l'éther de pétrole, et pour compenser cette perte. L'expérience a, en effet, montré à l'auteur que 100 cm³ d'éther de pétrole léger (point d'ébullition 60°) dissolvaient cette quantité de caféine.

tés, poudre de biscuit, beurre de cacao, tanin. L'auteur a obtenu successivement :

1 gr. 21 % en caféine brute.
1,05 % en caféine : 1re sublimation.
1 % en caféine : 2e sublimation.

Cette méthode, d'après Burmann, est applicable à tous les produits contenant de la caféine : thé, maté, café, kola. Il est surprenant, d'après lui, que les nombreux auteurs qui se sont occupés de la question du dosage de la caféine, n'y aient pas songé, ou plutôt, s'ils n'ont pas eu recours à ce moyen, c'est qu'ils ne savaient pas comment opérer pour ne pas avoir de pertes sensibles.

B. — **Méthode de E. Philippe** :

De 1912 à 1916 E. Philippe décrivait dans la *Revue Suisse des Travaux de Chimie alimentaire et d'hygiène*, publiés par le Service fédéral suisse, un nouvel appareil à sublimer et relatait les résultats satisfaisants, au point de vue quantitatif, obtenus en sublimant quelques substances dont la caféine (dosage dans un succédané du café, puis dans le café, dans le thé).

1° Principe. — a) *Extraction* : à l'aide du chloroforme en présence d'NH^3. Distiller. Reprendre le résidu par SO^4H^2 dilué à chaud.

b) *Purification* : à l'aide d'éther pour enlever les impuretés. Alcaliniser et épuiser avec chloroforme, distiller.

c) *Sublimer* à l'aide d'un appareil spécial qui permet en une heure d'avoir toute la caféine pure du résidu de distillation ; peser la caféine sublimée.

2° Technique. — a) *Extraction* : 5 gr. de café moulu + 10 cm^3 NH^3 : contact de quelques minutes. Epuiser à 4 reprises avec 50 cm^3 de chloroforme chaque fois pendant 3 minutes. Filtrer. Distiller au bain-marie. Reprendre le résidu par eau additionnée de 20 cm^3 SO^4H^2 N/10 : ébullition. Refroidir.

b) *Purification* : enlever les impuretés par agitation avec de l'éther dans une ampoule à décantation. La solution acide de caféine est alcalinisée avec NH^3. Agiter à 4 reprises avec chloroforme. Filtrer, distiller.

c) *Sublimation* :

α) Appareil. — Un vase à extrait, en verre et à bord rodé — verre de montre renversé — anneau de caoutchouc mou — réfrigérant formé d'une capsule de nickel renversée, traversée par deux tubulures permettant la circulation d'eau froide et le refroidissement du verre de montre — trois ressorts à boudin terminés par des crochets maintiennent solidement le verre de montre au réfrigérant.

β) Opération. — Le résidu de distillation est placé dans le vase et celui-ci chauffé doucement au bain de sable. La sublimation dure une heure ; on démonte, on place le verre de montre au dessiccateur et on pèse, soit P. On dissout la caféine avec chloroforme, sèche et pèse, soit p

$$P - p = \text{caféine sublimée.}$$

Remarque. — 1° Pour éviter la condensation de la vapeur d'eau au début de l'opération, interrompre la circulation d'eau, incliner légèrement l'ensemble sur le vase à extrait pendant quelques secondes : la vapeur d'eau s'échappe.

Avec cet appareil, on peut sublimer au maximum 0,15 de caféine.

2° Avec le *thé* dont la matière grasse est en petite quantité, supprimer l'extraction à l'éther.

3° La caféine étant très peu soluble dans l'éther on peut négliger sa solubilité. Mais pour avoir des résultats plus précis on peut augmenter la caféine sublimée de 0,06 %.

Vérification de la valeur de la méthode.

Avec caféine pure : point de fusion 232 et teneur en N = 28,64 % :

a) Solution ammoniacale de caféine épuisée à quatre

reprises avec 50 cm^3 de chloroforme : agitation de 3 minutes chaque fois ; extraction totale.

b) Avec poudre de café ou de thé + 10 cm^3 NH^3, épuisement au chloroforme comme plus haut : extraction totale.

Conclusion. — La limite d'erreur de la méthode ne dépasse pas 0,1 % en caféine même si l'on ne fait pas la correction. D'après l'auteur, cette méthode par sublimation donne des résultats plus exacts que la méthode Keller et est aussi exacte que les meilleures méthodes connues jusqu'ici (ex. méthode Lendrich et Nottbohm) tout en étant d'emploi plus facile.

Ainsi que le faisait remarquer E. Vautier [16] en 1920, la caféine brute contenant de nombreuses substances étrangères, si on la soumet à la sublimation d'après la méthode Philippe, une partie des produits de décomposition (goudrons) est entraînée et le sublimat n'est pas absolument blanc, c'est-à-dire pur. Il y a peut-être d'autant plus d'impuretés entraînées qu'on aura sublimé plus rapidement. Et ceci présente une grande importance lorsqu'on titre la caféine dans des succédanés du café (mélanges de succédanés et café naturel) ou dans des cafés décaféinés. Aussi Vautier propose :

1° En présence d'un café complet : méthode par sublimation d'après Philippe.

2° En présence d'un succédané de café ou d'un café décaféiné :

a) *Dosage de l'azote total* sur le produit sublimé que l'on introduit dans un petit ballon Kjeldahl avec 10 cm^3 SO^4H^2, 5 gr. sulfate de potassium, 0,54 SO^4Cu crist. Après décomposition de la substance organique, on recueille l'ammoniaque distillée dans 10 cm^3 SO^4H^2 N/10 que l'on titre en retour en présence de rouge Congo. 1 cm^3 SO^4H^2 N/10 correspond à 0,00485 caféine anhydre ; à 0,0053 caféine hydratée ;

b) *Purification de la caféine brute* : par addition de 0,10-0,20 de carbonate de sodium à la solution chloro-

formique et distillant à sec ; les sels de sodium ainsi obtenus avec les impuretés (qui sont des substances extractives du genre de l'acide humique) sont insolubles dans le chloroforme qui ne dissout que la caféine pure.

II. — Purification chimique.

PREMIER GROUPE

A. — Méthode de G. Bertrand (1902).

1° Principe. — a) *Extraction* : épuiser par l'eau à l'ébullition à cinq reprises et s'assurer de l'absence d'alcaloïdes dans le dernier liquide, avec l'acide silicotungstique en liqueur chlorhydrique. Centrifuger.

b) *Purification* : défécation avec sous-acétate de plomb ; filtration à la trompe dans creuset de Gooch. Précipitation de l'excès de plomb par SO^4H^2. Concentrer dans le vide. Filtrer.

c) *Extraction à l'état pur* : épuiser au chloroforme, filtrer, évaporer, peser.

2° Technique.— *a*) 10 gr. de poudre fine + 100 cm^3 eau : ébullition 10 minutes. Centrifuger pendant 5 minutes. Décanter dans une fiole jaugée de 500. Faire quatre nouvelles extractions, s'assurer de l'absence d'alcaloïdes.

b) Ajouter un très léger excès de sous-acétate de plomb, compléter à 500 cm^3. Agiter. Décanter et filtrer à la trompe dans un creuset de Gooch. Recueillir 400 cm^3, précipiter le plomb par un petit excès de SO^4H^2. Filtrer, laver. Concentrer dans le vide à 30-40 cm^3. Filtrer dans une ampoule à robinet. Rincer.

c) Epuiser à 4-5 reprises avec 40 cm^3 de chloroforme ; chaque fois s'assurer de l'épuisement complet avec l'acide silicotungstique. Filtrer, évaporer, peser ; *p* correspond à 8 gr. de produit. Multiplier par 12,5 = %. Durée 2 h. 30.

B. – **Méthode du Formulaire des Hôpitaux militaires.**

1° Pour le *café vert*, c'est le même principe que celui utilisé par G. Bertrand pour doser la caféine dans le guarana, avec quelques modifications de détail.

Technique. — a) *Extraction* : 12 gr. de café soigneusement desséché et pulvérisé le plus finement possible (1) sont placés dans un matras taré de 1 litre. Ajouter 600 cm³ d'eau distillée. Porter à une très légère ébullition et maintenir pendant 30 minutes. Compléter avec de l'eau chaude le poids primitif et filtrer bouillant sur un tampon de coton hydrophile ou sur un filtre renforcé sur gaze.

b) *Purification* : 500 gr. de liquide chaud (10 gr. de café) + 10 cm³ extrait de Saturne. Agiter, puis sans filtrer ajouter 40 gr. solution aqueuse saturée SO^4Na^2. Agiter, filtrer. Refroidir.

c) *Extraction à l'état pur* : prélever 275 gr. de liquide (5 gr. de café) dans une ampoule. Agiter vigoureusement pendant au moins une minute avec 50 cm³ de chloroforme. Repos. Décanter le chloroforme sur un très petit filtre dans un cristallisoir taré de 7 cm. de diamètre environ. Faire trois autres épuisements successifs avec 40, 30, 20 cm³ de chloroforme. Laver les bords du filtre, l'extrémité de l'entonnoir qui le supporte, celle de la douille de l'ampoule avec quelques centimètres cubes de chloroforme pour enlever la caféine qui tend à y cristalliser. Evaporer à l'étuve et avec précautions. Résidu formé de caféine anhydre et pure : $p \times 20 =$ caféine %.

2° Avec le *café torréfié* la méthode précédente donne une caféine cristallisée en longues aiguilles, mais fortement colorée. Alors reprendre par 50 cm³ E. D. chaude, refroidir, ajouter 5 cm³ de soude à 10 %, épuiser avec chloroforme

(1) Certains auteurs recommandent d'ajouter au café 10 cm³ d'ammoniaque diluée (5 cm³ NH^3 + 25 cm³ E. D.). Agiter pendant 15 minutes.

comme plus haut, évaporer : caféine nettement pure, bien cristallisée et à peine colorée.

DEUXIÈME GROUPE

A. — Méthode de Lendrich et Nottbohm (1909).

1° Principe. — a) *Extraction* : contact avec de l'eau pendant une heure ; épuiser au Soxhlet avec CCl^4 pendant 3 heures. Distiller, reprendre le résidu par l'eau bouillante. Filtrer ;

b) *Purification* : avec MnO^4K 1 %, puis eau oxygénée acétique et bain-marie. Filtrer, laver ;

c) *Extraction à l'état pur* : épuiser avec chloroforme. Filtrer, distiller, peser.

2° Technique. — *a*) 10 gr. de poudre + 5 cm^3 d'eau. Contact une heure en agitant. Placer dans cartouche d'un Soxhlet et épuiser avec CCl^4 pendant 3 heures. Distiller. Reprendre le résidu à plusieurs reprises par l'eau bouillante. Filtrer, refroidir ;

b) Ajouter 10 cm^3 solution MnO^4K 1 %, contact 15 minutes. Ajouter eau oxygénée acétique (à 1/10). Bain-marie 15 minutes, filtrer, laver à l'eau bouillante ;

c) Evaporation du filtrat, épuiser le résidu par chloroforme, filtrer, évaporer dans une capsule tarée, peser. Durée 7 heures.

Remarque. — Malgré les soins de la purification, la caféine n'est pas toujours blanche.

B. — Méthode de Mme S. Gobert.

C'est en 1926 que Mme Gobert qui s'est spécialisée depuis déjà longtemps dans le dosage de la caféine dans certaines plantes à caféine : café, thé, a donné (dans les *Annales des Falsifications*) un procédé de dosage de cet alcaloïde dans le café complet, moulu, procédé qu'elle a

appliqué au thé en 1928, puis aux cafés-boissons et extraits de café en 1931, et qui est basé sur le principe suivant :

a) *Extraction de la caféine impure* : épuisement à froid de 5 gr. de poudre très fine de café par l'acétate d'éthyle, par centrifugation et après contact de 20 minutes avec ammoniaque. Distillation du solvant, après addition de paraffine et dessiccation du résidu à l'étuve à 100°, extraction à l'eau bouillante et filtration à froid ;

b) *Purification de la solution aqueuse* : à l'aide de MnO^4K à 1 % et de l'eau oxygénée acétique pour précipiter le manganèse. Filtrer, évaporer le filtrat et dessécher à l'étuve à 100° ;

c) *Extraction de la caféine pure* : par épuisement à l'aide du chloroforme et au bain-marie. Filtrer. Distiller le solvant avec précaution. Sécher pendant 30 minutes à l'étuve à 100°, mettre à l'exsiccateur et peser 6 heures après.

Déjà Trillich et Gockel en 1897, pour le café, utilisaient l'acétate d'éthyle pour une première extraction et, pour la seconde l'acétate d'éthyle ou le chloroforme. Mais ils filtraient la solution de caféine dans un ballon Kjeldahl et, après distillation du solvant, dosaient l'azote dans le résidu.

Déjà également Lendrich et Nottbohm, en 1909, employaient MnO^4K à 1 % et l'eau oxygénée acétique pour la purification de la solution aqueuse.

Ainsi que le faisait remarquer Mme Gobert dans son article, et, comme le rapportait L. Weil [19] en 1927 : pour extraire la caféine du café (c'est-à-dire la petite quantité qui est à l'état libre et la plus grande partie qui est à l'état de chlorogénate de caféine et de potassium (1-2 %) dont il faut provoquer la scission), il est nécessaire d'humecter le produit et de le laisser en contact, soit avec de l'eau, soit avec de l'ammoniaque avant de faire l'extraction par le solvant organique.

Néanmoins, pour les cafés décaféinés, Mme Gobert, en 1926, proposait au lieu de peser la caféine purifiée, de doser l'azote et de multiplier le chiffre trouvé par le coefficient 3,464 pour avoir le poids de caféine correspondant.

Très probablement que, en opérant sur 5 gr. de poudre de café décaféiné, par le procédé indiqué plus haut, des traces même légères d'impuretés devaient venir fausser les résultats. Aussi, l'auteur du procédé préférait-il les éviter, en dosant l'azote dans le résidu d'extraction, comme l'avaient fait d'ailleurs Trillich et Gockel en 1897. De plus, la quantité de caféine à peser (en opérant sur 5 gr. de café, et il est difficile par centrifugation de faire une prise plus élevée) est extrêmement faible : de l'ordre du milligramme. En 1931, dans le but d'extraire la caféine de *liquides* : café-boisson, extrait de café, Mme Gobert : *a*) employait le *perforateur* décrit par Jalade [18] dans les *Annales des Falsifications* en 1929 ; *b*) Elle utilisait comme liquide extractif le chloroforme et, après de nombreux essais, elle constatait que, pour extraire la totalité de la caféine, il fallait épuiser le café-boisson (100 cm³) pendant 4-5 heures; l'extrait de café (10 gr. dilués dans eau q. s. 100 cm³) 8-10 heures, surtout si l'extrait de café est en poudre. La caféine impure ainsi obtenue est purifiée au MnO^4K comme précédemment.

D'autre part, en plus de la caféine dans un extrait de café, elle déterminait l'extrait sec par dilution de 10 gr. d'extrait avec de l'eau chaude à 200 cm³. Evaporation de 20 cm³ au bain-marie bouillant pendant 3 heures dans une capsule de platine. La caféine trouvée pouvait être rapportée à 100 d'extrait sec.

C. — **Modifications de M. le Prof. A. Guillaume :**

α) Procédé présenté au concours du prix Gilbert-Pellerin, mai 1934.

1° *Extraction de la caféine impure.* — 25 gr. de café très finement moulu au moulin à café sont placés dans un flacon à large ouverture de 250 cm³ bouchant à l'émeri et arrosés avec 20 cm³ d'ammoniaque étendue à 1/4 (NH^3 1, E. D. 3) : contact une heure en agitant souvent. Puis épuiser à 4 re-

prises par 300 cm³ d'acétate d'éthyle (2 fois 100, 2 fois 50). Distiller au bain-marie et en s'aidant du vide pour l'amorçage (là distillation commence vers 35° et se termine vers 60° ; donc elle est plus rapide qu'à la pression normale : point d'ébullition de l'acétate d'éthyle + 74°). Verser sur le résidu dans le ballon 5 cm³ de SO^4H^2 à 5 % ; contact 10 minutes en agitant, puis 40 cm³ d'eau distillée. Porter doucement à l'ébullition. Ajouter 1 gr. de paraffine qui fond rapidement. Refroidir et filtrer sur papier mouillé. Rincer le ballon à plusieurs reprises. Abandonner au repos. Filtrer sur un nouveau filtre mouillé pour éliminer complètement les acides gras mis en liberté par SO^4H^2 ;

2° *Purification de la solution aqueuse.* — Alcaliniser avec l'ammoniaque (XL gouttes environ). Ajouter 20 cm³ MnO^4 à 1 %, contact une heure en agitant ; ajouter 20 cm³. Eau oxygénée acétique et porter 15 minutes au bain-marie. Changement de coloration. Filtrer, laver.

3° *Extraction de la caféine pure.* — Epuiser la liqueur incolore à 4 reprises avec 20 cm³ de chloroforme chaque fois. Filtrer. Distiller en s'aidant du vide jusqu'à 10 cm³ environ de liquide restant. Décanter dans une capsule en verre tarée. Rincer. Evaporer à l'air libre, puis 30 minutes à l'étuve à 100°. Peser après séjour d'une heure à l'exsiccateur ; la caféine obtenue est en aiguilles soyeuses, blanches, sans traces appréciables d'impuretés, ainsi que le dosage de l'azote total l'a démontré.

Remarque. — En remplaçant l'acétate d'éthyle par le chloroforme et en opérant l'épuisement dans une ampoule à décantation, les résultats sont les mêmes. C'est ce dernier solvant que M. Guillaume nous a fait utiliser dans la suite.

β) Epuisement a l'aide du perforateur Jalade : qu'il s'agisse de liquides (ex. café-boisson, extrait de café après dilution), ou de poudres (ex. café complet, café décaféiné), préalablement traités pendant une heure par 20 cm³ d'ammoniaque à 1/4 dans une capsule de porcelaine, M. Guillaume a utilisé dans la suite le perforateur monté

d'une part sur un réfrigérant à reflux, d'autre part sur un Erlen de 250 cm^3 contenant 100 cm^3 de chloroforme et chauffé au bain-marie. Le liquide (ou la suspension de poudre) était placé dans l'appareil sur 50 cm^3 de chloroforme. Le solvant de l'Erlen, volatilisé, se condense et traverse le liquide de haut en bas en l'épuisant. On règle le chauffage de manière que les gouttes de chloroforme tombent du réfrigérant régulièrement et rapidement. L'épuisement est continu.

Conclusions. — La modification apportée par M. le Prof. Guillaume au titrage de la caféine dans les préparations de café permet d'opérer sur des prises d'essai différentes de celles données par les auteurs précédents : exemple, sur 25 gr. de poudre de café décaféiné (au lieu de 5 gr. Mme Gobert) et sur 25 cm^3 de café-boisson (au lieu de 100 cm^3 Mme Gobert), de peser une quantité de caféine de l'ordre du centigramme et même au-dessous ; c'est donc une semi-microméthode. Pour avoir des résultats plus précis, il faudrait faire sur le résidu un micro-Kjeldahl ou un Bertrand à l'acide silicotungstique, ce qui augmenterait notablement la durée du titrage.

TROISIÈME GROUPE

A. — **Méthode de von Uglow et A. M. Schapiro** (1928).

1° Principe. — a) *Extraction* : à l'aide d'une solution de CO^3Na^2 et à l'ébullition.

b) *Purification* : avec solution saturée de SO^4Cu : en présence de CO^3Na^2, on obtient CuO, SO^4Na^2 et Cu. CuO à l'état naissant précipite les matières protéiques, pigments, résines et autres substances étrangères. Repos. Décantation.

c) *Extraction à l'état pur* : épuiser le liquide avec le chloroforme. Distiller au-dessous de 60°. Sécher le résidu à 80-90°, peser.

2° Technique. — *a*) 10 gr. de poudre fine, ajouter 400 cm^3 solution de CO^3Na^2 à 4 % ; ébullition de 30 mi-

nutes en maintenant le volume constant par addition d'eau.

b) Refroidir à 60-70° (pour ralentir la réaction de précipitation car à température plus élevée, il y aurait dégagement très vif de CO^2, mousse et projections). Ajouter une solution saturée de SO^4Cu à petites doses jusqu'à réaction faiblement acide au tournesol. Transvaser dans un ballon jaugé, bouché à l'émeri. Rincer, compléter à 500 cm^3. Agiter. Repos 20 minutes.

c) Prélever 300 cm^3 de liquide. Epuiser à 4 reprises avec 80 cm^3 de chloroforme. Réunir les solutions chloroformiques dans un ballon taré, distiller au-dessous de 60° pour que les vapeurs n'entraînent pas de caféine. Sécher le ballon à 80-90° ; peser : $p \times 16{,}6 = p$ de caféine %. Durée d'extraction : 5 heures.

B. — **Méthode J. Grossfeld et Steinhoff** 1931 qui tient à la fois des méthodes de Lendrich et Nottbohm et de celle de v. Uglow et Schapiro :

a) Extraction avec CCl^4.

b) purification :

α) MnO^4K (Lendrich et Nottbohm) ;

β) puis avec SO^4Cu et CO^3Na^2 (Uglow et Schapiro) pour séparer les graisses.

III. — Méthodes sans purification.

A. — Méthode de Trillich et Gockel (1897).

a) *Extraction* : épuiser avec acétate d'éthyle à 4 reprises en présence d'NH^3 ; filtrer une partie aliquote, distiller ; reprendre le résidu par un lait de magnésie à chaud, filtrer, évaporer à sec, reprendre par l'acétate d'éthyle ou le chloroforme ;

b) *Titrage* : filtrer dans un ballon Kjeldahl, distiller, doser l'*azote total*.

B. — **Méthode de Bonn et Ch. Desgrez**, avec l'acide silicotungstique (1931).

En 1899, G. Bertrand, dans son étude sur l'emploi de l'acide silicotungstique comme réactif des alcaloïdes, accordait une mention spéciale à la précipitation de la caféine et de la théobromine qui n'acquiert toute sa sensibilité qu'en présence d'une assez forte proportion d'acide libre jusqu'à 3-5 % HCl : les silicotungstates obtenus, cristallisables, assez solubles à chaud, sont d'ailleurs des sels acides ; celui de la caféine formé en présence de 5 % HCl à 22° B, lavé avec une solution acide de même concentration et séché sur chaux vive d'abord dans le vide froid, puis à 30°, répond à la formule : 12 TuO^3, SiO^2, 2 H^2O. 3 $C^8H^{10}N^4O^2$ + 6 H^2O. Or, par calcination, on obtient un résidu : 12 TuO^3, SiO^2 correspondant à 3 molécules de caféine hydratée :

2844 résidu de calcination correspondent à 636 caféine hydratée

p résidu de calcination trouvé correspond à X caféine hydratée

$X = p \dfrac{636}{2.844} = 0{,}2236$, c'est le coefficient C qui permet de calculer la quantité d'alcaloïde correspondant au poids p du résidu trouvé.

Bonn et Ch. Desgrez ont utilisé cette réaction pour doser la caféine dans les cafés-boissons, les extraits de café et dans les urines, en employant pour l'extraction de la caféine le procédé indiqué par le Codex 1908 pour l'extrait fluide de cola :

1° Principe. — a) *Extraction de la caféine brute* : épuiser l'extrait privé d'alcool par évaporation ; avec chloroforme en présence de magnésie calcinée.

b) *Précipitation par l'acide silicotungstique* : le résidu de distillation repris par HCl à 5 % est traité par le réactif de G. Bertrand et le précipité obtenu est dissous à chaud pour faciliter après refroidissement sa filtration.

Remarque. — En somme ici, c'est la solution HCl de caféine qui est directement traitée par le réactif de G. Bertrand.

2° Technique. — *a*) 75-100 cm³ de liquide sont évaporés au bain-marie jusqu'à résidu légèrement humide ; mélanger au mortier avec 15 gr. MgO récemment calcinée, contact une heure ;

b) Epuiser par 125 cm³ de chloroforme anhydre à l'ébullition, dans un ballon très sec surmonté d'un réfrigérant à reflux et pendant 45 minutes. Distiller.

c) Reprendre le résidu par 10 cm³ eau. HCl à 5 %, ajouter Q. S. acide silicotungstique à 5 % jusqu'à précipitation complète (environ XXV-XXX gouttes par centigramme de caféine hydratée). Chauffer jusqu'à dissolution pour avoir un précipité suffisamment grenu qui ne traverse pas le filtre, repos 24 heures. Filtrer, laver avec HCl à 5 %, sécher, calciner, peser.

Vérification de la valeur de la méthode.

Les auteurs ont contrôlé la sensibilité de la méthode :

1° Sur une solution d'alcaloïde dans 10 cm³ HCl à 5 %, avec des doses de 0 gr. 01, 0 gr. 015-0 gr. 02 de caféine hydratée : ils ont obtenu après précipitation et calcination des chiffres très voisins.

2° Sur 150 cm³ urine additionnée de 0,02 de caféine hydratée, ils ont retiré 0 gr. 0199 de caféine.

II

Application de la méthode du Prof. A. Guillaume au dosage de la caféine.

I. — Dans les cafés-boissons du commerce.

A. — Préliminaires.

Les cafés-boissons vendus dans le commerce n'ont pas donné lieu, à notre connaissance, à des analyses concernant la détermination de la teneur en caféine et en principes utiles.

Cependant la question a été envisagée, surtout au point de vue teneur en caféine, non dans les boissons du commerce mais dans des préparations faites extemporanément au laboratoire.

1° C'est ainsi que J. Katz [5], de Leipzig, en 1902, a pris la densité et a déterminé l'extrait sec et la proportion de caféine dans des infusions de café obtenues selon trois formules différentes :

a) avec eau distillée : 2 ;
b) avec eau potable : 2 ;
c) avec eau potable additionnée de 1 °/₀₀ de bicarbonate de soude (pratique qui était d'usage courant, paraît-il, dans les maisons de café de Leipzig à cette époque) : 1, soit 5 essais.

Le *procédé employé pour obtenir la boisson de café* consistait à traiter 15 gr. de poudre de café, par infusion de 5 minutes avec 300 cm³ d'eau bouillante ; le filtrat (2 tasses à café) est pesé.

La *caféine est titrée*, à la fois dans le filtrat et dans le marc en utilisant la méthode suivante due à Katz, ainsi que son appareil pour l'épuisement de la liqueur aqueuse, que l'on désigne actuellement sous le nom de *perforateur* :

a) Le *principe de la méthode* de dosage comprend :

α) Extraction de la caféine brute : la liqueur (ou la poudre) additionnée d'ammoniaque, est épuisée avec le chloroforme pendant 2 heures au perforateur Katz. Distiller, reprendre le résidu par HCl dilué. Ajouter de la paraffine à chaud. Refroidir. Filtrer sur filtre mouillé. Epuiser 2 heures au perforateur Katz avec chloroforme ; distiller, peser le résidu de caféine brute.

β) Purification : reprendre par l'eau distillée à chaud. Déféquer avec $Pb(OH)^2$ dont on précipite l'excès par la magnésie. Refroidir. Filtrer. Epuiser le filtrat avec du chloroforme pendant 2 heures à l'aide du perforateur Katz. Distiller. Peser le résidu.

En somme donc le procédé préconisé par M. le Prof. Guillaume pour doser la caféine dans les poudres de café et les liquides à base de café, n'est autre que le procédé de Katz modifié avec un mode de purification différent de la caféine : celui utilisé par M^me^ Gobert pour le café ou le thé complets. Il a l'avantage, comme nous l'avons dit plus haut, de pouvoir être employé pour de petites quantités de caféine à extraire et de servir de semi-microdosage.

b) L'appareil d'épuisement de Katz sera décrit avec les perforateurs, page 97.

Les *résultats* obtenus par l'auteur ont été les suivants : 3 séries chacune de 5 essais ont été faites avec trois appareils différents pour la préparation de l'infusé de café ; ils ont donné les chiffres suivants (moyenne des 5 essais) :

Appareils.

	N° I		N° II		N° III	
	Filtrat	Marc	Filtrat	Marc	Filtrat	Marc
Densité à 17°5.....	1,005		1,004		1,003	
Poids de l'infusé	270,5		282,3		274	
Extrait %	1,40		1,28		0,881	
Caféine purifiée { totale	0,207	0,0076	0,176	0,0305	0,142	0,0751
Caféine purifiée { % ...	0,0766	0,0055				
Teneur en caféine des grains %	1,43		1,38		1,26	
Proportion de caféine passée dans le filtrat.	96,5 %		85,2 %		60,3 %	

Conclusions : *a*) avec l'appareil n° 1 (cafetière spéciale Arndt), l'épuisement est presque total :

b) les teneurs en extrait % et en caféine % se suivent parallèlement ;

c) le rendement en caféine et en extrait est le même avec eau distillée, eau potable et avec l'eau bicarbonatée, il n'est pas sensiblement supérieur ;

d) *teneur en caféine d'une tasse de café* (environ 150 cm³), en prenant la moyenne des chiffres obtenus dans les filtrats avec les appareils n° I et n° II, on trouve :

$$\frac{0{,}207+0{,}176}{4} = \frac{0{,}383}{4} = 0 \text{ gr. } 0958, \text{ soit environ } 0 \text{ gr. } 10.$$

2° En 1931, M^me^ Gobert a utilisé, pour doser la caféine dans un café-boisson préparé au laboratoire et en opérant sur 100 cm³ épuisés par le chloroforme dans le perforateur Jalade, sa méthode de 1926.

En 1931, également, Bonn et Ch. Desgrez préconisaient pour doser la caféine dans les cafés-boissons et les extraits de café la méthode de précipitation à l'aide du réactif de G. Bertrand qui leur avait servi pour le dosage dans les urines : en opérant directement sur la solution HCl de ca-

féine brute extraite à l'aide du chloroforme en présence de magnésie calcinée.

3° En 1935, nous avons utilisé, avec le professeur Guillaume, la modification que ce dernier auteur avait apportée à la méthode Gobert et le perforateur Jalade, pour le titrage de la caféine dans 26 boissons de café [6] que nous avions prélevées dans le commerce dans 3 grandes villes : Paris, Strasbourg et Rouen et dans les campagnes environnantes et que nous avons classées d'après l'importance des établissements de distribution en 3 catégories. L'analyse a été faite au maximum 24 heures après le prélèvement. Nous avons opéré sur 25 cm^3 de boisson de café chaque fois, ce qui nous a permis de peser des quantités voisines de 10 mgr. d'une caféine absolument blanche et pure, quantités de même ordre que celles que nous avions obtenues dans l'analyse des cafés décaféinés avec 25 gr. de prise d'essai.

Quelques dosages d'azote et quelques déterminations par la méthode de G. Bertrand à l'acide silicotungstique sur les résidus évaporés après extraction de la caféine, nous ont permis de constater la très grande pureté des produits d'extraction. D'autre part, en dehors de la caféine, nous avons fait les déterminations suivantes, en utilisant les méthodes qui sont d'usage courant dans les laboratoires : extrait sec à 100° ; cendres et phosphates en P^2O^5 ; azote total ; matières grasses ; matières saccharifiables. Du dosage de l'azote total, nous avons retranché l'azote caféique, obtenu en multipliant le poids de caféine titrée par le coefficient 0,2642 : ce qui nous a donné l'azote non caféique par différence, et, en multipliant par 6,25, les matières protéiques correspondantes. Nous avons effectué les moyennes correspondant à chacune des 3 catégories d'établissements et la moyenne générale ; nous les avons comparées aux chiffres obtenus par nous, en utilisant les mêmes méthodes d'analyse, sur un café-boisson préparé au laboratoire par percolation à chaud (tableaux A, B, C).

Teneur pour cent	Extrait sec	Cendres	P^2O^5	Caféine	Azote total	Azote caféique	Azote non caféique	Matières protéiques	Matières grasses	Matières saccharif.
	en gr.	en mg.	en mg.	en mg.	en mg.	en mg.	en mg.	en mg.	en mg.	en mg
A. — Etablissements de 1re catégorie. Teneur pour 100 cm³ de liquide.										
1	1,38	128	17,6	60	56,0	15,85	40,15	251	8,0	340
2	0,88	100	6,4	76	39,2	20,08	19,12	119	9,0	150
3	1,25	112	11,9	76	64,4	20,08	44,32	277	11,0	220
4	1,59	124	14,4	62	60,2	16,38	43,82	273	8,0	400
5	1,66	212	14,4	66	52,2	17,44	34,76	217	18,0	360
6	1,02	116	17,6	64	56,0	16,91	39,09	244	8,0	320
7	1,15	164	8,0	44	43,4	11,62	31,78	198	6,5	290
8	1,78	218	16,0	74	79,4	19,55	59,85	374	9,5	240
9	1,82	226	17,6	11	76,6	29,06	47,54	297	8,0	280
Moyenne	1,40	155	13,8	70,2	58,6	18,55	40,04	250	9,5	288
B. — Etablissements de 2e catégorie.										
10	1,13	162	11,9	40	42	10,57	31,43	195	8	180
11	1,26	200	14,4	36	58,8	9,51	49,29	308	60	380
12	1,14	196	8,0	60	54,6	15,85	38,75	242	15	130
13	1,17	168	8,0	48	51,8	12,68	39,12	244	11	430
14	1,48	148	16,0	46	66	12,15	53,85	336	11	140
15	1,73	220	8,0	56	72,6	14,79	57,81	361	7	120
16	1,13	164	8,0	52	44,8	13,73	31,07	194	9	200
17	1,61	184	16,0	52	66	13,73	52,27	327	20	160
18	1,00	110	4,0	50	51,8	13,21	38,59	241	21	140
Moyenne	1,30	172	10,5	48,8	56,8	12,91	43,57	272	18	210
C. — Etablissements de 3e catégorie.										
19	0,50	40	11,9	38	25,2	10,04	15,16	94	48,0	120
20	1,36	152	31,9	58	49,2	15,32	33,98	212	12,0	310
21	0,85	96	6,4	38	39,2	10,01	29,19	182	16,0	120
22	1,74	240	6,4	58	67,2	15,32	51,88	324	8,0	320
23	1,05	124	8,0	48	47,6	12,68	34,92	218	15,0	130
24	1,22	156	2,4	50	50,0	13,21	36,79	229	14	380
25	0,73	80	4,0	34	36,4	8,98	27,42	171	12	120
26	0,80	96	8,0	60	42,2	15,85	26,35	164	11	110
Moyenne	0,92	123	9,9	42,7	44,6	12,67	31,96	224	17	200
Moyenne générale	1,21	150	11,4	53.9	53,2	14,7	41,9	248	14,8	230
Café préparé au laboratoire (1)	2,35	365,8	22	116	220	30,65	189	1.181	6,6	700

(1) Par percolation à chaud et avec une poudre titrant 1,20% de caféine.

B. — **Résultats et leur interprétation :**

1° *Teneur en caféine.* — Si l'on admet pour une tasse de café (environ 100 cm³), la dose de 10 gr. de poudre de café à 1 % de caféine, on a au maximum 0 gr. 10 de caféine dans la liqueur. En effet, en utilisant comme terme de comparaison un café-boisson préparé au laboratoire par percolation à l'eau bouillante avec une poudre titrant 1 gr. 20 % de caféine (même procédé de dosage sur 25 gr. de poudre humectée préalablement pendant une heure avec 20 cm³ d'ammoniaque 1/4 et épuisement au perforateur), nous avons obtenu au titrage 0 gr. 116 de caféine, ce qui constitue un rendement en caféine de 96,6 %.

Si l'on compare ce café-boisson type aux cafés-boissons du commerce, nous constatons qu'un seul café sur 26 se rapproche de ce chiffre avec 0,11 % ; les cafés 1re catégorie en renferme un peu plus de la moitié, ceux de la 3e catégorie, un peu plus du 1/3 ; quant à la moyenne d'ensemble, le chiffre de 0,0539 est légèrement au-dessous de la moitié. Ce qui prouve qu'un grand nombre de cafés-boissons ne sont pas obtenus avec 10 % de poudre, mais avec 5% seulement.

2° *Teneur en matières solubles* (extrait sec à 100°). — La teneur moyenne générale a été d'environ moitié de celle obtenue avec le café témoin : 1 gr., 24 % contre 2 gr., 35 % ; ce qui vient confirmer ce que nous disions plus haut ; les cafés de 1re et 2e catégories ont une moyenne à peu près pareille : 1,4-1,3 %.

3° *Teneur en cendres et en* P^2O^5. — Elles sont également moitié moins élevées dans les boissons du commerce.

4° *Teneur en azote total et en matières protéiques.* — Nous trouvons par rapport à la teneur moyenne, une dose 4 fois moindre, due surtout à la faible proportion d'azote non caféique et par suite de matières protéiques : 53 mgr. % au lieu de 220 mgr. % en azote total et, en matières protéiques, 0 gr. 248 contre 1 gr. 18 %.

5° *Teneur en matières grasses.* — Elle est très variable et atteint même des pourcentages élevés dans certaines bois-

sons; puisque nous trouvons 60,48 gr. % contre une moyenne de 14,8 % et une teneur dans le témoin de 6,6 % ; cela tient à ce que certains grains sont enrobés de matières grasses ou d'huile de vaseline ou de résines au cours de la torréfaction.

6° *Matières saccharifiables.* — Environ le 1/3 de la teneur normale dans le café témoin.

A noter, sauf pour les matières grasses et les matières protéiques, une diminution sensible des teneurs suivant que l'on passe des cafés de 1re catégorie à ceux de 2e et 3e catégories.

Conclusions générales.

De l'ensemble de ces résultats nous pouvons déduire que les cafés-boissons trouvés dans le commerce représentent des liquides préparés avec 5 gr. et non avec 10 gr. de café % puisque l'on obtient :

a) Sur un total de 26 analyses, 25 chiffres qui concordent;

b) Que ces chiffres représentent environ la moitié de ceux trouvés avec le café-boisson préparé au laboratoire avec 10 % de café. Exception pour l'azote non caféique, c'est-à-dire pour les matières protéiques, dont la teneur n'est que le quart environ ;

c) Les 26 boissons de café analysées ont bien été préparées avec du café pulvérisé, puisque la teneur en caféine trouvée est assez appréciable, même dans les cafés les moins riches en matières solubles.

II. — **Dans une boisson de café obtenue par différents procédés de solution**, en partant de la même quantité : 10 gr., de matière première :

Titre du café en caféine : 1 gr. 14 %.

Volume de solution, refroidie à la température du laboratoire, obtenue par les principaux procédés de solution : macération de 5 heures, infusion de 1/2 h. et de 2 h. ; digestion

de 2 h. ; décoction de 1/2 h. ; lixiviation à froid, à chaud, à l'eau bouillante ; infusions de 1/2 h. et de 2 h. suivies de dialyse : 100 cm³.

Ces opérations ont été effectuées :

1° Les cinq premières dans une cafetière en grès munie de son couvercle et filtrées au moment voulu sur un filtre en papier mouillé ;

2° La *lixiviation* dans un percolateur ;

3° Pour la *dialyse*, nous nous sommes servis d'un papier parcheminé, bien tendu sur un cylindre de verre, et placé sur un cristallisoir en verre s'adaptant parfaitement.

L'*analyse* a porté sur l'extrait sec à 100°, les cendres et la teneur en phosphates, la teneur en caféine ; l'azote total ; la teneur en azote caféique calculée en sachant que 100 gr. de caféine renferment 26,4 d'azote ; par différence on calcule l'azote non caféique, d'où l'on déduit la teneur en matières protéiques ; les matières grasses et les matières saccharifiables. Les *résultats* rapportés à 100 cm³ de boisson, sont consignés dans le tableau ci-contre :

Ils montrent que :

1° L'extrait sec et la caféine sont obtenus en plus forte proportion par l'ébullition de 30 minutes et par lixiviation à l'eau bouillante puisque par ce dernier procédé, on extrait presque toute la caféine contenue dans le café (11,06 sur 11,14, soit 99,2 %).

2° Dans toutes les préparations faites à chaud, les teneurs sont plus élevées que dans la macération de 5 heures faite à froid : la dose de caféine dans ce dernier cas n'atteint même que la moitié des teneurs obtenues par coction de 30 minutes, lixiviation à l'eau chaude (55°), à l'eau bouillante (près de 100°) : donc, pour avoir un café léger, c'est-à-dire faible surtout en caféine, le faire à froid par macération.

3° Par dialyse après infusion, une grande partie de la caféine passe, bien que la teneur en extrait sec soit diminuée de moitié.

4° En somme, c'est par lixiviation à l'eau bouillante et

BOISSON DE CAFÉ OBTENUE PAR DIFFÉRENTS PROCÉDÉS DE SOLUTION

Teneur pour 100 cm³ de boisson	Macération de 5 h.	Infusion de : 1/2 h.	Infusion de : 2 h.	Digestion 2 h.	Ebullition 1/2 h.	Lixiviation à froid	Lixiviation à chaud	Lixiviation à l'eau bouillante	Infusion de : 1/2 h. puis dialyse	Infusion de : 2 h. puis dialyse
Extrait sec, en gr....	2,05	2,27	2,29	2,28	2,48	1,98	2,03	2,35	1,04	1,11
Cendres, en gr.	0,294	0,316	0,356	0,336	0,372	0,256	0,264	0,358	0,168	0,264
Phosphates en P^2O^5 en mgr.	18,0	17,6	20,0	17,6	26	15	19	22	10	11,9
Caféine, en mgr.	46	72	84	88	92	80	96	110,6	76	88
N total, en mgr.	58,6	60,2	71,4	72	76,7	46	63	79,40	20,4	23,8
N caféique, en mgr. .	12,15	19,02	22,19	23,25	24,3	21,14	25,36	29,33	20,08	23,25
N non caféique.en mgr.	36,45	41,18	49,21	48,75	52,4	24,86	37,64	50,07	0,32	0,55
Mat. protéiques, en gr.	0,228	0,257	0,307	0,304	0,327	0,155	0,235	0,304	0,002	0,003
Mat. saccharifiables en gr.	0,36	0,48	0,56	0,60	0,62	0,30	0,45	0,70	0,40	0,52
Mat. grasses, en mgr..	3,0	5,6	6	7,2	8,1	2,2	4,1	6,6	traces	traces

Café au départ 1 gr. 14 % de caféine, soit 0 gr. 114 pour 10 gr., c'est-à-dire pour 100 cm³ de boisson.

par la coction que l'on obtient les cafés-boissons les plus riches, c'est-à-dire que l'épuisement se fait le mieux. Ces résultats de laboratoire justifient pleinement les procédés de solution employés dans l'économie domestique puisque l'on utilise le plus souvent la percolation à l'eau bouillante et que le procédé par coction au bâton est encore assez souvent employé dans certaines maisons de café.

III

La décaféination du café.

Deux groupes de procédés sont actuellement utilisés pour cette opération.

Ier GROUPE. — **Méthodes chimiques.**

(*Traitement à l'usine des grains de café verts à l'aide de solvants chimiques de la caféine, puis torréfaction.*)

C'est la préparation des *cafés décaféinés* vendus en grains torréfiés dans le commerce depuis 1906 en France.

I. — **Historique.**

Nous savons que, depuis longtemps, on essayait d'utiliser dans l'alimentation, avec plus ou moins de succès, de nombreux succédanés du café, de prix beaucoup moins élevé que celui de ce produit, qui avaient comme avantages, d'après certains, de fournir une infusion sans caféine (lorsque l'action excitante du café doit être évitée), mais qui présentaient le gros inconvénient de donner une préparation sans arome. Or l'idée de préparer pour le public un café privé de caféine, tout en ayant conservé ses principes aromatiques, est venue, en 1906, à un jeune industriel allemand de Brême, L. ROSELIUS, à la suite de la lecture d'un mémoire de G. BERTRAND, sur les cafés naturels sans caféine, paru en 1902. C'était à une époque où l'on préparait depuis pluseiurs années déjà en Allemagne du

tabac dénicotinisé. La citation de quelques-unes des lignes du mémoire français par le premier prospectus de présentation au public du café décaféiné paraît bien démontrer que c'est une idée française qui a inspiré l'inventeur allemand du café décaféiné, et ce dernier aurait étendu au café ce qui se faisait déjà pour le tabac.

En 1902, G. Bertrand [10] publiait dans le *Bulletin des Sciences pharmacologiques* un mémoire dans lequel il rappelait que le ***Coffea Humblotiana*** Baillon, originaire de la Grande-Comore, analysé par l'auteur l'année auparavant, ne contenait pas trace de caféine. Il avait déduit de ce résultat des conséquences, non seulement au point de vue de la physiologie végétale, mais aussi au point de vue des applications. Et G. Bertrand disait à ce sujet : « Il existe, en effet, un nombre considérable de consommateurs de café qui ne peuvent satisfaire leur besoin autrement que dans la journée ; le soir, ils sont tenus de s'abstenir à cause de l'insomnie. D'autres également très nombreux, sont même, par suite d'une affection plus sérieuse, complètement privés de l'usage du café. Or, on pourrait peut-être, à l'aide d'une espèce de ***Coffea***, exempte de caféine, satisfaire le désir des uns et des autres, sans crainte d'inconvénient ou de danger. Mais il faudrait pour cela, que le café en question, une fois torréfié, donnât une infusion dont la saveur et le parfum ne s'éloignassent pas de ceux auxquels on est habitué. Malheureusement, comme je l'ai déjà fait remarquer, les graines de ***Coffea Humblotiana*** renferment une substance amère, la *cafamarine*, dont on ne peut les débarrasser entièrement par la torréfaction. Il en résulte que leur infusion possède une saveur assez désagréable, qu'on ne saurait imposer à un consommateur. » Cette première étude avait conduit naturellement l'auteur à faire un examen général des nombreux cafés, en vue de « mettre en évidence de nouvelles espèces exemptes de caféine ou du moins très pauvres en cet alcaloïde ». L'analyse de 22 espèces, variétés ou sortes de café, avait permis à G. Bertrand de montrer : d'une part dans quelle proportion peut varier la teneur en caféine d'une espèce donnée, quand on cultive

celle-ci dans des conditions très variées de sol et de climat, puisque «la caféine de 11 sortes de ***Coffea arabica***, provenant de divers points du globe où s'effectue cette culture, varie de 0 gr. 86 à 1 gr. 60 %, c'est-à-dire juste du simple au double (1 gr. 08 chiffre moyen) ; d'autre part, les variations beaucoup plus considérables qui existent quand on passe d'une espèce à une autre: ***Coffea Humblotiana***, qui ne contient pas trace de caféine; ***Coffea mauritiana***, avec une teneur extraordinairement faible de 0 gr. 07 % et, à l'autre extrémité de l'échelle, ***Coffea Camphora***, avec 1 gr. 97 % ». Enfin, l'auteur terminait son travail en attirant l'attention sur ***Coffea mauritiana*** « si pauvre en caféine qu'on peut considérer ce café comme pratiquement dépourvu d'alcaloïde ». Si ce café se comporte bien à la torréfaction, est susceptible de fournir une infusion agréable, ce serait le rôle du cultivateur colonial d'améliorer, de multiplier et de mettre en valeur « une sorte de café, qui, j'en ai de nombreuses preuves (1), est vivement désirée ».

D'après des renseignements tirés d'une publication allemande (2), parue depuis la guerre, relative à la signification du café Hag, le véritable inventeur du café décaféiné serait ce Dr Ludwig Roselius, de Brême. L. Weil, dans son étude sur les cafés décaféinés [19], en 1927, attribue le premier procédé de fabrication à Wimmer et à Meyer : Wimmer était chimiste au service de Roselius. La publication allemande rappelle que c'est la mort prématurée du père de L. Roselius, attribuée par le fils à une pratique commerciale qui consistait à goûter plusieurs fois par jour les échantillons de café nouvellement arrivés (les dégustateurs n'absorbent pas l'infusion de café, mais goûtent et dissolvent la caféine avec la salive), qui aurait incité le jeune Roselius, d'une part, à étudier l'action de la caféine sur certaines catégories de personnes, d'autre part, à envisager la préparation de café sans caféine.

---

(1) « Par de nombreuses lettres de demandes qui m'ont été adressées de divers pays à la suite de ma communication (*C. R. Acad. Sc.*, 1909, **132**, p. 162-164) sur le café de la Grande Comore. »

(2) H. Jacob, *Sage und Siegeszug des Kaffees.*

Quoi qu'il en soit, L. Roselius fonda en 1906, à Brême, une société par actions pour le commerce et l'utilisation de ses brevets : partant du fait que la saveur et l'arome se développent pendant la torréfaction, le procédé d'extraction s'adressera aux grains verts. Comme la pulvérisation de ces grains présente de grosses difficultés, que le tégument est très dur, on les soumet d'abord à un traitement préalable : emploi de la vapeur sous pression (vapeurs acides ou basiques). Alors, les cellules des grains deviennent perméables, et ceux-ci, ainsi traités, sont ensuite mis en contact avec les solvants de la caféine et leur cèdent la majeure partie de la substance sans que les principes aromatiques soient touchés.

Mais ce n'est qu'en 1912, après avoir surmonté les premières difficultés, que « le port de Brême, abritant les installations de Roselius, devint le centre de préparation du café Hag, premier café décaféiné livré au public ».

II. — **Fabrication.**

La préparation primitive (1907) du café Hag consistait à faire agir sous pression l'acide chlorhydrique ou l'ammoniaque sur le café mouillé, puis à en extraire la caféine avec des hydrocarbures ou autres solvants volatils. Mais le grand inconvénient de ce café du début fut qu'il gardait une odeur persistante de benzine. Cependant, avant 1910, il était préparé en Allemagne et préconisé par les médecins des villes d'eaux, alors qu'en France ce café spécial était presque inconnu. Néanmoins, c'est à cette époque qu'il fut présenté dans notre pays (café Sanka) par un chimiste bien connu d'avant-guerre, de Laire, et préparé suivant les quatre phases successives : traitement chimique pour faire gonfler les grains ; pénétration du solvant, étuvage pour chasser le solvant ; torréfaction. Il avait été reconnu, ainsi que le signalait Bordet [9], en 1910, qu'après torréfaction il restait suffisamment de caféo-tanate pour donner la caféone, c'est-à-dire le principe aromatique ; d'où l'in-

fusion était aussi parfumée qu'avec le café ordinaire, mais moins amère.

Mais d'autres procédés et perfectionnements suivirent : extractions aqueuses alcalines ou acides (acide salicylique et autres acides organiques et leurs éthers ; procédés au chlorure de méthyle, au chlorure de méthylène, etc.). Actuellement, ce sont les procédés aux solvants organiques agissant sous pression dans des autoclaves sur les grains de café mouillés et à chaud, qui sont les plus utilisés. Le solvant est récupéré par évaporation et, après épuration, rentre dans le cycle de « décaféination » (1). Sitôt le café ainsi traité, ce dernier est soumis à la torréfaction, comme le café complet, mais dans des conditions particulières (et c'est un tour de main du fabricant) permettant de refroidir et de saisir rapidement le café.

Ensuite, les grains sont présentés au public dans des boîtes métalliques de différentes grandeurs : 100, 200, 250 et même 400 gr. net. Certains fabricants, pour conserver l'arome à leur café après la torréfaction, l'ont distribué dans des boîtes métalliques dans lesquelles, après remplissage, ils aspirent l'air autour des grains à l'aide d'une machine à faire le vide, et sur lesquelles ils fixent et sertissent immédiatement le couvercle : c'est la fermeture vacuum (boîte fermée sous vide d'air), dont la priorité d'emploi en France, pour les cafés torréfiés, revient à la Société Sanka (2).

D'autres fabricants ont préféré, pour conserver à leur

---

(1) Il reste entendu que les procédés employés ont été l'objet de brevets déposés par chaque marque de ces cafés.

(2) Récemment, il a été constaté que des boîtes de café décaféiné ayant cette fermeture présentaient, quelque temps après leur mise en vente, un bombage analogue à celui qui décèle dans les boîtes de conserves alimentaires (friuts, légumes, viande, poisson) des produits en voie d'altération par suite d'une mauvaise fermeture ou d'un défaut de stérilisation de leur contenu, constatation devant amener l'élimination des boîtes de la consommation. Ce fait qui avait alarmé, et à juste titre, à la fois consommateurs et fabricants a été examiné depuis et il a été reconnu que le bombage du couvercle était dû à un fort dégagement de CO^2 provenant des grains, par suite du vide, après la torréfaction. Le contenu de ces boîtes était inaltéré et avait conservé son arome.

produit l'arome qu'il possède au moment de la torréfaction, de le placer également dans des boîtes métalliques dans lesquelles, après avoir enlevé l'air, ils introduisent sous pression un gaz inerte non susceptible de déterminer l'oxydation des éthers aromatiques du café. En ouvrant la boîte, l'excès de pression fait fuser le gaz à l'extérieur.

Enfin, d'autres se contentent simplement de placer leur café dans des boîtes dont les couvercles sont fixés à l'aide d'une machine.

III. — Teneur en caféine.

a) « Pendant longtemps, ainsi que l'indique L. Weil, on considérait un café, avec 0 gr. 20 % de caféine, comme l'ultime limite d'extraction. » Mais des difficultés se produisirent : les résultats d'analyse accusèrent d'énormes différences, suivant les laboratoires qui les fournissaient, « la confiance en l'analyse et dans les laboratoires et même celle des fabricants en leurs procédés diminua ».

b) Puis il y eut un revirement : les méthodes analytiques se précisèrent et les procédés de fabrication se raffermirent et on arriva à avoir de bons cafés ne contenant plus que 0 gr. 08 % de caféine. « C'est ainsi qu'en 1927, L. Weil (1), en employant la méthode de Grandval et Lajoux pour le dosage de la caféine dans des cafés Hag et Sanka, achetés en Allemagne, en Suisse et en France, obtenait un titre d'environ 0 gr. 08 % de caféine, l'opération industrielle en ayant retiré environ 1 %. Les proportions varient un peu selon les procédés et les sortes de café, c'est ainsi que les mokas se prêteraient mieux à la décaféination que les santos.

Or, en 1932, un décret du 7 octobre relatif au commerce du café (2) interdit de mettre en vente ou de vendre, sous la dénomination « café décaféiné », « un café contenant une

---

(1) *Loc. cit.*

(2) *Annales des falsifications et des fraudes. Législation. Règlement*, septembre-octobre 1933, p. 490.

proportion de caféine supérieure à 1/2 gr. par kilogramme de café. Le procédé utilisé pour l'élimination de la caféine ne doit priver le café d'aucun autre de ses constituants utiles ».

Il nous a paru intéressant, actuellement que les cafés décaféinés sont l'objet d'un commerce important, d'examiner si les différentes marques des cafés décaféinés que l'on trouve sur le marché parisien répondent au décret de 1932-relativement à leur teneur en caféine, d'une part, et, de l'autre, d'étudier les proportions des principes utiles contenus dans ces cafés comparativement à ce que l'on rencontre dans un café complet :

1° *Méthode de dosage.*

α) En 1920, E. Vautier [16], pour doser la caféine, d'une part, dans les mélanges de café et de succédanés du café, produits de qualité très inférieure dont la vente dans le commerce avait pris une extension considérable dans les dernières années de la guerre, et, d'autre part, dans les cafés décaféinés, épuisait la poudre fine du produit par l'éther en présence d'ammoniaque et, après distillation du solvant, il dosait l'azote total (méthode de Kjeldahl) dans la caféine ou bien il purifiait cette dernière par épuisement au chloroforme en présence de CO^3Na^2 (les sels de sodium étant insolubles dans le chloroforme), après filtration et distillation du solvant, le résidu de caféine pure était pesé.

β) D'après L. Weil (1), en 1927, les cafés décaféinés s'analysent plus facilement que les autres, car une bonne partie des matières solubles en a déjà été retirée par le procédé industriel. L'auteur recommande d'employer 20 gr. de café pour le dosage, et il se trouve satisfait de la méthode classique de Grandval et Lajoux (légèrement modifiée) avec dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl pour calculer la teneur correspondante en caféine. Nous ne som-

(1) *Loc. cit.*

mes pas tout à fait d'accord avec l'auteur sur tous ces points et nous estimons que le dosage de la caféine dans les cafés décaféinés est plus délicat et plus difficile que dans les cafés complets à cause précisément des faibles proportions de caféine à retirer (voisines de 8 milligr. pour des prises de 25 gr. de poudre) et de l'influence de petites quantités d'impuretés sur la valeur des résultats.

γ) Nous avons vu plus haut que Mme Gobert, en 1926, proposait d'utiliser la même méthode que pour le café complet, mais au lieu de peser la caféine purifiée, de doser l'azote et de multiplier le chiffre trouvé par un coefficient calculé.

δ) En 1934, sous les auspices de l'Association des Biologistes pharmaciens, de la Société des Experts chimistes de France, de la Société de Chimie biologique et de la Société chimique de France, fut créé le prix Gilbert et Pellerin dans le but d'améliorer les techniques de dosage. Le sujet était le suivant : « Etude technique du dosage de la caféine dans les cafés décaféinés. » L'industrie de ces cafés prenant une extension toujours croissante et se perfectionnant de jour en jour, il importe, en effet, aux industriels d'être en mesure d'utiliser des méthodes de dosage de la caféine dans ces cafés, restant en accord avec le degré de précision que nécessite la réglementation du service de la répression des fraudes (maximum 1/2 gr. par kilogramme de café). Ces méthodes de dosage doivent donc être suffisamment précises et cela d'autant plus qu'elles risquent d'être affectées d'une erreur relative importante due, à la fois, à la faible teneur en caféine et à la proportion élevée de substances étrangères entraînées par la caféine pesée.

Parmi les conditions données pour l'obtention du prix ci-dessus, il était mentionné que la durée des opérations devait être compatible avec celle des opérations industrielles de vérification (4 à 5 heures au maximum).

M. le Prof. A. Guillaume a déposé le procédé dont nous avons donné le principe et la technique plus haut.

Comme le dosage de l'azote par un micro-Kjeldahl, ainsi que l'avait proposé Mme Gobert en 1926, ajouté à

l'extraction de la caféine et à sa purification par le procédé indiqué, augmentait fortement la durée du dosage de la caféine, M. Guillaume avait porté toute son attention sur la purification de la caféine à obtenir, de façon à diminuer ainsi le temps du dosage. Ainsi qu'il l'avait indiqué en déposant son manuscrit, l'auteur prévoyait qu'il fallait 8 heures (c'est-à-dire une journée de laboratoire) pour effectuer le dosage, avec pesée le lendemain matin.

D'autre part, Mme Gobert qui, depuis 1926, était parvenue à perfectionner le procédé qu'elle avait donné pour le café complet et à le rendre applicable en 3 heures au dosage dans le café décaféiné, déposait également un manuscrit.

Nous n'avons connu ce perfectionnement qu'à la fin de nos travaux, ainsi qu'on le verra plus loin.

Néanmoins, les résultats obtenus par la Commission de contrôle du Prix Gilbert et Pellerin, à l'aide des deux techniques (celle de M. A. Guillaume et celle de Mme Gobert) étaient très voisins et les différences en caféine pour cent trouvées ne portaient que sur la troisième décimale.

Le prix était accordé à Mme Gobert pour les deux raisons suivantes :

a) l'antériorité de l'emploi de l'acétate d'éthyle. Nous avons vu plus haut que l'acétate d'éthyle avait été utilisé antérieurement à Mme Gobert, par Trillich et Gockel, en 1897 ; que M. Guillaume utilisait aussi bien le chloroforme que l'éther acétique pour l'extraction ;

b) surtout la plus grande rapidité des opérations.

La Commission adressait, néanmoins, toutes ses félicitations au travail de M. le Professeur Guillaume, et c'est sa technique que nous avons utilisée pour doser avec avantage la caféine dans les échantillons de quatre marques de cafés décaféinés (A, B, C, D) trouvées dans les maisons d'alimentation parisiennes [20].

2° *Résultats.*

Dans le tableau ci-dessous, nous donnons :

a) les proportions de caféine pour cent trouvées à l'aide de notre procédé de dosage dans les 4 marques de cafés décaféinés dont les boîtes ont été achetées dans le commerce à la même époque : printemps 1934 ;

b) celles obtenues en dosant l'azote total sur les produits d'extraction.

Les résultats trouvés ont toujours porté sur deux dosages et nous avons pris la moyenne des résultats concordants : Nous avons constaté :

1° Que les doses de caféine pour cent obtenues pour chaque marque de café, soit en pesant la caféine, soit en la calculant d'après l'azote total trouvé, sont très voisines, avec une faible teneur en plus pour le premier procédé et provenant d'impuretés entraînées qu'il est très difficile d'éviter (cependant nos cristallisations dans les capsules de verre étaient bien blanches).

2° Les quatre marques de cafés décaféinés ont des teneurs voisines en caféine pour cent : trois sont au-dessous de la teneur maximum prescrite par le décret d'octobre 1932 ; une est légèrement au-dessus. Mais, à notre avis, il ne faudrait pas être trop absolu à cet égard et l'on devrait laisser une certaine tolérance : 0 gr. 70 au lieu de 0 gr. 50 par exemple. En effet, le terme de 0 gr. 50 par kilogramme a été sans nul doute employé à dessein par le législateur pour donner au fabricant une certaine latitude, dans une opération industrielle particulièrement difficile autour de ce chiffre qui représente strictement le 1/2 gr. Le chiffre de 0 gr. 70 °/₀₀ se rapproche suffisamment de 1/2 gr. pour pouvoir être considéré comme à la limite de l'ordre de grandeurs des erreurs possibles d'analyse que l'on peut commettre, avec la plus entière bonne foi, d'ailleurs, dans un dosage aussi délicat que celui de la caféine dans ces cafés.

TABLEAU I. — *Teneur en caféine dans les cafés « decaféinés ».*

Numéros	Dosage par pesée		Dosage de l'azote total		
	Résultats trouvés		Résultats trouvés		Caféine correspondante
	Sur prise de 25 gr.	Pour 100	Sur prise de 25 gr.	Pour 100	
	Gr.	Gr.	Milligr.	Milligr.	
A	0,010	0,041	2,6	10,4	0,039
B	0,0085	0,035	2,2	8,8	0,033
C	0,0165	0,067	4,2	16,8	0,063
D	0,013	0,052	3,4	13,6	0,050

Au surplus, le supplément de caféine qui en résulte par tasse ordinaire de café n'est que de 2 mgr., quantité très faible et non préjudiciable à la santé du consommateur.

C'est à la fin de l'année 1936 seulement que nous eûmes connaissance du procédé employé par Mme GOBERT pour le titrage de la caféine dans les cafés décaféinés, procédé qui avait paru, en 1934, dans le *Bulletin des Biologistes Pharmaciens* et qui nous avait échappé. En juillet-août 1936, Mme GOBERT publiait un article, dans les *Annales des Falsifications* [21], qui récapitulait les travaux entrepris *par elle* sur le dosage de la caféine dans les cafés et les thés : elle passait sous silence les autres études faites sur les cafés décaféinés et les cafés-boissons (et c'est regrettable, lorsque l'on fait la bibliographie d'une question, d'être incomplet, car ces études avaient été publiées dans deux grandes revue scientifiques : le *Bull. des Sc. Pharm.* et les *Annales des Falsifications*). Mme GOBERT rappelait donc sa méthode primitive de 1926 [8] pouvant être appliquée au café, puis au thé, 1928, puis aux cafés-boissons et aux extraits de café [8 *bis*], 1931, et enfin, le perfectionnement qu'elle y avait apporte pour le titrage dans les cafés décaféinés :

1° Au lieu d'évaporer le liquide purifié par MnO^4K et d'extraire, à l'aide du chloroforme, la caféine du résidu d'évaporation, elle l'extrait directement du liquide (c'est

ce que M. Guillaume faisait dans son procédé et que nous avons toujours effectué) : Mme Gobert s'était aperçue, et d'autres auteurs avant elle : Dr Helberg, 1933, l'avaient signalé, que la caféine pouvait rester englobée dans l'extrait séché à l'étuve à 100° lors de son extraction par le chloroforme : c'était précisément pourquoi, dès 1934, M. Guillaume ne faisait pas cette dessiccation à l'étuve et opérait directement sur le liquide. Les résultats sont, en effet, plus rapides et aussi plus exacts ;

2° Mme Gobert emploie toujours l'extraction à l'éther acétique par centrifugation, mais en opérant sur 10 gr. de produit au lieu de 5 gr. (prise reconnue trop faible par l'auteur) et avec deux tubes à centrifuger.

Nous avons essayé, en 1934, ce procédé par centrifugation et l'avons abandonné, car nous l'avons considéré comme peu pratique ; de plus, il nécessite une centrifugeuse avec des tubes spéciaux, qui n'existe pas dans tous les laboratoires ;

3° L'auteur conseille de faire attention à la précipitation du manganèse par l'eau oxygénée acétique, s'assurer qu'elle est bien à 12 vol., l'ajouter goutte à goutte avec précaution jusqu'à décoloration de la solution aqueuse, éviter surtout d'en mettre un excès : c'est la partie délicate de la purification ;

4° Etre très prudent dans les conclusions d'analyse concernant les cafés décaféinés : Mme Gobert a obtenu des résultats concordants par la méthode modifiée en opérant en double et en dosant l'azote sur la caféine purifiée (contrôle de sa pureté). Elle insiste sur la nécessité, pour plus de sécurité, de doser l'azote quand le résultat obtenu dépasse très peu le maximum 0,05 % : la durée maximum du dosage est de 1 heure par la méthode suivante : ajouter dans la fiole, sur la caféine, 15 cm^3 SO^4H^2, 1 goutte de mercure et, après avoir placé un entonnoir dans le col, attaquer par une toute petite flamme. L'opération est terminée en 20 minutes : liquide incolore dans lequel on dose l'ammoniaque par la méthode habituelle du Kjeldahl.

A notre avis, et il est partagé par d'autres auteurs (Flo-

RENTIN, du Lab. municipal, 1937) [22], si l'opération a été bien conduite, on obtient des cristaux de caféine absolument blancs et il n'est généralement nullement besoin de doser l'azote par un micro-Kjeldahl.

Mme GOBERT applique sa modification au dosage de la caféine dans les plantes à caféine suivantes : 1° le thé ; 2° le café et le café décaféiné ; 3° les cafés-boissons et les extraits de café, avec des variantes : tantôt elle utilise la paraffine ainsi pour les cafés ; pour les thés non ; tantôt elle emploie l'acétate d'éthyle et la centrifugation ainsi pour le thé, les cafés en poudre, tantôt le procédé au chloroforme avec le perforateur de Jalade pour les liquides.

Nous sommes très sceptiques sur la durée de 3 heures de son procédé pour titrer la caféine dans les cafés décaféinés, qui est en somme le même que celui donné par M. GUILLAUME. Signalons cependant :

1° Qu'à la fin de l'opération Mme GOBERT distille le chloroforme jusqu'à siccité et pèse le ballon après séjour de 30 minutes à l'étuve, tandis que M. GUILLAUME arrête la distillation au voisinage de 10 cm³, décante dans une petite capsule en verre tarée, laisse évaporer à l'air libre, puis sèche à l'étuve. Cette technique est plus longue, mais aussi beaucoup plus précise, car lorsqu'il s'agit de peser des fractions de centigramme, il est beaucoup plus exact de peser une capsule qu'un ballon.

2° Avant le traitement par la paraffine, M. GUILLAUME fait passer la caféine à l'état de sel (sulfate) moins facilement altérable que la base libre et, d'après nous, on ne devrait alcaliniser qu'après la purification avec MnO^4K et eau oxygénée acétique.

3° Alors que Mme GOBERT modifie sa technique suivant les produits à titrer, M. GUILLAUME a adopté une technique générale pour tous : l'épuisement au chloroforme avec le perforateur Jalade, aussi bien avec les poudres qu'avec les liquides.

En 1937, FLORENTIN [22], sous-directeur du Laboratoire municipal de Paris, rappelle :

I. — Qu'à partir du décret de 1932 sur les cafés décaféinés, il a utilisé pour titrer la caféine la méthode de Mme Gobert : d'abord la méthode primitive de 1926, puis à partir de 1936 les modifications de détail apportées par Gelin, chimiste-contrôleur, dans le but de diminuer la durée des opérations :

1° Il préfère l'épuisement avec le chloroforme au Soxhlet à celui par centrifugation à l'acétate d'éthyle et, par suite, est complètement d'accord avec nous à ce sujet ;

2° Il opère le second épuisement au chloroforme sur la solution aqueuse d'alcaloïde purifiée par MnO^4K et non sur le résidu sec ; nous avons déjà dit que nous épuisions de même, sur la solution aqueuse *de sel de caféine* (sulfate) légèrement alcalinisée.

II. — Certains techniciens ont contesté la validité de la méthode utilisée par le Laboratoire des Fraudes et, d'après eux, la méthode suivante employée dans certains pays étrangers serait préférable.

Principe. — *a*) Infusion d'une heure ; *b*) libérer la caféine à l'état de sulfate avec un mélange d'acétate d'alumine SO^4Cu et CO^3NaH ; *c*) filtrer, concentrer à siccité en présence d'excès d'alumine et de sable ; *d*) épuiser au Soxhlet par le tétrachlorure de carbone ; *e*) distiller à sec ; *f*) faire un Kjeldahl et doser l'azote correspondant.

Technique. — *a*) Infusion de une heure de 20 gr. café grillé et moulu dans 900 cm^3 ED ; *b*) refroidir à 50-60°, ajouter 75 cm^3 solution d'acétate d'alumine, 60 cm^3 solution SO^4Cu à 10 %, 2 gr. Co^3NaH. Porter à l'ébullition pendant 5 minutes. Refroidir, compléter à 1.020 gr., filtrer ; *c*) prélever 750 gr. (correspond à 15 gr. café), concentrer à 100-125 gr., ajouter 10 gr. Al^2O^3 calcinée, évaporer, ajouter du sable et évaporer jusqu'à siccité ; *d*) introduire dans un sachet et épuiser au Soxhlet pendant 8 heures avec du tétrachlorure de carbone ; *e*) distiller à sec ; *f*) calciner dans un ballon Kjeldahl avec 1 gr. SO^4Cu anhydre et 2 gr. SO^4H^2 jusqu'à décoloration complète ; *g*) plonger le Kjel-

dahl dans un mélange réfrigérant (sel et glace), diluer à 150 cm^3, ajouter 90 cm^3 soude à 32 % et distiller dans V $SO^4H^2N/2$ dont on titre l'excès avec V KOH N/2 en présence du rouge Congo.

Florentin trouve, et nous sommes absolument de son avis, que cette méthode étrangère est beaucoup plus délicate, de durée plus longue, qu'elle donne des résultats inconstants et que, parfois, l'alumine retient une petite quantité de caféine, c'est le reproche qu'on a fait au procédé primitif de Mme Gobert : la dessiccation à l'étuve.

En somme, la *Société des Experts chimistes de France*, qui connaît les procédés proposés jusqu'alors pour doser la caféine dans les cafés décaféinés, devrait, selon nous, adopter le procédé qui a été donné par M. le Prof. Guillaume, en 1934, et que nous avons utilisé pour l'étude des cafés décaféinés, étude publiée cette même année, avec l'épuisement au chloroforme à l'aide du perforateur Jalade, procédé d'épuisement qui a la préférence du Laboratoire municipal de la Ville de Paris.

De plus, elle devrait préciser que 0 gr. 50 par kilogramme s'entend en caféine anhydre.

IV. — Usages du café décaféiné.

A. — *Quelles sont les causes qui font que le café décaféiné est livré aux consommateurs à un prix plus élevé que le café complet ?*

1° On aurait pu croire, dit encore L. Weil [19], que les tonnes de caféine extraites ainsi des cafés se retrouveraient sur le marché et feraient baisser le prix de cet alcaloïde. Mais il n'en a rien été, et la caféine du commerce est encore toujours presque exclusivement retirée de la poussière de thé (1). Nous pourrions penser, d'autre part, que la ca-

(1) D'après P. Lebeau et Y. Courtois, *Traité de Pharmacie chimique* (1929), la caféine est extraite le plus généralement du *thé* dont le traitement industriel est beaucoup plus simple et plus avantageux que celui du café ou de la kola. Une autre source utilisée aussi dans

féine récupérée des résidus d'extraction par les fabricants de café décaféiné constitue un sous-produit de fabrication dont le bénéfice de la vente dans le commerce s'additionne à celui du café réduit correspondant, et que, dans ces conditions, le prix de vente du café décaféiné devrait être, sinon inférieur, du moins ne pas dépasser celui du café complet. En est-il ainsi réellement dans l'industrie de ces cafés ? Le liquide extractif obtenu fournit, après évaporation (récupération du solvant), un résidu noir, d'aspect résineux, cireux qui, d'après Weil, fond à 56° et possède un indice de saponification de 159. L'extraction de la caféine de ce produit fortement coloré et impur exige un appareillage coûteux, et surtout le prix de vente sur le marché de cet alcaloïde, retiré ainsi du café, couvre à peine les frais de purification. On ne peut donc compter sur un bénéfice provenant de la vente de la caféine extraite pour compenser les frais de décaféination.

2° Ceux-ci sont assez élevés. Ils consistent :

a) D'abord en la perte de poids (plus ou moins grande, suivant les procédés, mais qui peut atteindre jusqu'à 10-12 % pour certains) que subit le café du fait même de l'opération, perte qui vient s'ajouter à celle de 25 % environ qu'il subit à la torréfaction ;

b) Utilisation d'une installation particulière coûteuse, exigeant une main-d'œuvre tout à fait spéciale, un laboratoire de chimie pour la surveillance des opérations, pour l'analyse des produits avant la mise en vente ;

c) Enfin, l'emploi de solvants très volatils, d'un prix élevé, dont les pertes à la fabrication sont assez grandes, malgré les précautions prises.

---

l'industrie est le traitement *des suies de café*, qui prennent naissance au cours de la torréfaction ainsi que nous l'avons vu et renferment environ 3 % de caféine (3 % est un minimum, car ces teneurs peuvent atteindre et même dépasser 10 %). Enfin, la caféine proviendrait aussi du traitement auquel on soumet le café en grains pour le décaféiner partiellement.

B. — *Sa valeur dans le commerce d'alimentation.*

1° Lors de son apparition dans le commerce d'alimentation et dans les années qui ont suivi, ce café était surtout réservé aux malades. Il était admis, en effet, que chez les sujets excitables, soit du côté cérébral, soit du côté cardiaque, chez les artério-scléreux, les arthritiques, les nerveux, la consommation habituelle de la « tasse de café » complet, par sa caféine, présentait des inconvénients. Mais, ainsi que le faisaient remarquer E. Perrot et J. Chevalier, lors de la communication de Bordet [23] à la Société de Thérapeutique en 1910, il n'y a pas certitude absolue que ce soit la caféine seule qui agisse sur le cœur du buveur de café et l'action excitante occasionnée semble due aussi aux produits de la torréfaction.

Cependant, en admettant pour une tasse de café complet (environ 100 cm^3) la dose de 10 gr. de poudre de café à 1 % de caféine, on a au maximum 0 gr. 10 de caféine. Avec le café décaféiné satisfaisant au décret de 1932, la teneur en caféine par tasse n'est que de 5 milligr., soit vingt fois moins.

2° Actuellement, le café décaféiné semble être définitivement acquis à la consommation générale, aussi bien des gens en bonne santé et qui désirent le rester, que des malades, et, d'après les fabricants, il possède le même goût et le même arome que ceux du café complet. Sans essayer de répondre à cette question délicate, nous nous sommes demandé si ce café réduit avait la même valeur, c'est-à-dire si (la question caféine mise à part) il renferme les principes utiles en mêmes proportions que le café complet. L. Weil laisse sous-entendre, dans son article, qu'avec la caféine d'autres substances sont enlevées et que, forcément, le goût du café s'en trouve modifié. Cette modification étant fonction de la teneur en matières extractives solubles dans l'eau qu'il renfermait : un café complet torréfié mais non enrobé en contient en moyenne 27 % (de 25 à 33) avec environ 1 % de sucre. La décaféination, d'après le même au-

teur, lui retire, en plus de la caféine, encore de 5 à 8 % ; on devrait donc exiger, dans les cafés décaféinés un minimum de matières extractives solubles dans l'eau de 22 %. D'après L. Weil un tel café décaféiné restera un bon café, mais il faudra en prendre un peu plus que du café habituel.

Nous avons voulu nous rendre compte de la valeur en principes utiles (en dehors de la caféine) des cafés appartenant aux quatre marques ci-dessus étudiées. Nous les avons soumis à l'analyse par les méthodes classiques du laboratoire. Ce sont ces résultats que nous avons consignés dans le tableau suivant en les comparant à ceux obtenus dans les mêmes conditions avec deux échantillons de cafés complets : l'un de qualité ordinaire, titrant 1 gr. 14 % de caféine ; l'autre de qualité supérieure, titrant 1 gr. 33 % de caféine.

Tableau II. — *Analyse chimique comparée des cafés « décaféinés » et des cafés complets.*

Pour 100	Cafés décaféinés				Cafés complets	
	A	B	C	D	Qualité ordinaire	Qualité supérieure
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Caféine	0,041	0,035	0,067	0.052	1,14	1,33
Acidité	0,564	0,525	0,49	0,45	0,597	0,566
Humidité	1.30	1,94	4,16	1,18	5,84	1,36
Cendres	4,12	2,32	2,76	1,36	2,44	3,60
Phosphates en P^2O^5	0.398	0,279	0,311	0,575	0,264	0,392
Matières grasses	13,68	19,78	17,58	16,21	15,74	16,96
Matières hydrocarbonées saccharifiables	13.23	15,26	17,26	16,50	14,880	23,80
Azote total	2,190	2,230	2,160	1,990	2,530	2,590
Azote caféique	0,011	0,009	0,017	0,014	0,30	0,35
Azote protéique	2,179	2,221	2,133	1.976	2,23	2,24
Matières protéiques	13,618	13,831	13,331	12,350	13,937	13,97
Matières solubles	23,15	15,0	15,15	17,40	23.00	23,60

Les matières solubles ont été obtenues en partant d'une lixiviation de 10 gr. de café finement moulu et avec de l'eau bouillante, de façon à obtenir après filtration 100 cm^3 de liquide refroidi. Un prélèvement de 10 cm^3 donne par évaporation de sept heures au bain-marie bouillant les matières

solubles que l'on ramène à 100 gr. de café par le calcul.

Par comparaison avec les cafés complets, nous constatons que : un des cafés décaféinés sur quatre renferme la même quantité de matières solubles, 23 gr. % ; les autres ont des quantités légèrement inférieures, de 15 à 17 %, bien que les proportions des autres éléments, matières minérales (teneur en phosphates), matières hydrocarbonées saccharifiables, matières protéiques, soient très voisines dans les six échantillons de café analysés.

L'échantillon de café complet (qual. supér.) nous a donné (moyenne de deux résultats concordants) : 23 gr. 80 % de matières saccharifiables, par conséquent une teneur supérieure aux doses trouvées dans les autres cafés et qui varient de 13 à 17 gr. environ. Nous avons cherché à nous rendre compte de la quantité de ces matières passées dans l' « infusion » de café et nous n'avons trouvé que 7 gr. 50 % (moyenne de deux résultats).

En résumé, dans cette étude comparative des cafés décaféinés et des cafés complets, on constate pour les premiers (trois sur quatre) une légère diminution en matières solubles ; donc, il faudrait employer une plus grande quantité de poudre de ces trois cafés pour obtenir la même teneur en matières solubilisées que dans les cafés complets. Avec 15 gr. par tasse au lieu de 10 gr., on aurait ainsi un café à 22 gr. 5 de matières solubles et titrant seulement de 6 à 7 milligr. de caféine par tasse, c'est-à-dire une boisson de café de même valeur dans l'alimentation que l'infusé ordinaire de café complet, ayant conservé en grande partie son arome et très pauvre en caféine, par conséquent susceptible, étant prise le soir par certaines personnes, de ne pas empêcher le sommeil.

Il résulte donc de cette étude que cafés décaféinés et cafés complets, possédant sensiblement le même arome et une teneur voisine en constituants chimiques utiles (caféine : ses avantages et ses inconvénients mis à part) peuvent trouver place, l'un et l'autre et sans se faire concurrence, dans le commerce de l'alimentation.

IIe GROUPE. — **Méthodes physiques.**

(*Adsorption de la caféine de l'infusion de café à l'aide de différentes substances.*)

a) *Emploi du charbon activé* : procédé F. SARTORIUS et W. OTTMEYER [24], 1929 ; exp. 25 cm³ de solution de caféine à 2 %, ajouter 0,50 de charbon activé de diverses provenances : max. d'absorption 5 heures. Rendement : quantité de caféine absorbée 70 %. Procédé qui peut être utilisé pour décaféiner le café ;

b) *Emploi d'une matière filtrante à réseaux poreux microcapillaires* : adsorbant sélectivement la caféine, les acides gras et bases pyridiques dans des proportions telles que l'action nocive du café se trouve annihilée.

α) EMPLOI : cafetière décaféinante comprenant deux parties superposées : 1° la partie supérieure dans laquelle on prépare l'infusion de café comme dans une cafetière ordinaire ; 2° le filtre décaféinant dans lequel l'infusion s'écoule.

Remarque. — Avant usage, verser sur le filtre 3-4 tasses d'eau bouillante et laisser égoutter. Après usage (2-3 tasses de café) laver de même.

β) EFFICACITÉ : d'après le certificat d'essai qui a été fait en octobre 1935 au Laboratoire Municipal de Chimie de la Préfecture de police (Dr FLORENTIN) à la demande de la Société qui a construit l'appareil de décaféination. Cette dernière a été reconnue effectuée à 62 %, de la façon suivante : une infusion de café du commerce a été divisée en deux parties :

1° sur 150 cm³ de la première, on a dosé la caféine : $p = 0$ gr. 142 ;

2° la seconde portée à 65° a été versée sur le filtre : sur 150 cm³ de filtrat refroidi, on a dosé la caféine : $p' = 0$ gr. 054 ;

si, sur 0 gr. 142 de caféine la différence trouvée a été de

0,142 — 0,054 = 0,088 pour 100 gr. la teneur calculée sera de x

d'où : $$x = \frac{0{,}088 \times 100}{0{,}142} = 62.$$

Donc une tasse de café de 100 cm³ environ (contenance moyenne des tasses de café) filtrée ainsi ne contient plus que 0 gr. 035-36 de caféine ; alors que le café normal en renferme 0 gr. 090-95, soit plus du double.

γ) Avantages de la filtration : 1° *décaféination* par le consommateur au moment d'utiliser l'infusion de café, pouvant atteindre 62 % ? C'est-à-dire qu'avec une tasse de 100 cm³ la teneur en caféine restante a diminué de plus de moitié. Cette opération n'est donc pas comparable à celle que l'on obtient par voie chimique puisque une tasse de ces cafés décaféinés ne renferme plus que 5 mgr. de caféine, soit près de 20 fois moins que dans le café complet. Mais elle est très appréciable néanmoins, et le café ainsi traité n'est pas dénaturé.

2° *Arrêt dans les pores, d'où élimination de l'excès de substances toxiques amères azotées, dérivées des acides gras et des bases pyridiques, après torréfaction des grains verts*, et qui se retrouvent dans les infusions de cafés complets ou décaféinés par voie chimique. Ces produits caractérisés par leur grande amertume, ont une action nocive sur la muqueuse de l'estomac et provoquent chez certains sujets un mauvais effet sur la digestion. On a l'habitude de masquer cette amertume par addition de sucre qui ne fait pas disparaître la toxicité de ces matières azotées. Donc, par filtration, on a à la fois élimination de ces substances amères et économie de sucre, infusion plus digestive.

En résumé, élimination simplement par filtration des substances nocives du café tout en respectant l'arome du produit.

Avec M. le Professeur A. Guillaume, nous avons entrepris une étude de ces nouveaux cafés décaféinés, dont nous nous proposons de publier prochainement les résultats.

IV

Généralités sur les perforateurs.

Avec M. le Prof. A. Guillaume, nous avons étudié et utilisé au laboratoire (pour le dosage de la caféine) cette méthode déjà anciennement utilisée surtout à l'étranger et qui tend à être de plus en plus employée actuellement : *la perforation.*

Dans l'ouvrage de Th. Weyl sur les méthodes de la Chimie organique, 1914 (traduction R. Cornubert, Préface de Haller) [27] un article très intéressant sur les *Epuisements de corps* a été écrit par J. Herzog, qui divise ceux-ci en deux groupes suivant qu'il s'agit d'épuiser à l'aide de liquides appropriés :

1° des corps solides :

Ce sont les *percolateurs* dont nous avons vu l'emploi dans le commerce pour épuiser le café moulu par l'eau bouillante; les *appareils à lixiviation* dont on se sert dans les laboratoires de chimie et dans l'industrie pharmaceutique (chimique et galénique).

2° des corps liquides :

a) Soit à l'aide d'*ampoules à extraction* avec les solvants suivants : éther, chloroforme, éther de pétrole, benzine, acétate d'éthyle, très souvent employés en chimie analytique et en chimie végétale. Mais l'épuisement pour être complet à l'aide de ces appareils, ainsi que Fayolle et

Ch. Lormand [25] l'ont indiqué en 1922, exige une quantité assez considérable de solvant ; de plus l'opération est longue et souvent rendue pénible par la présence de mousse ou d'émulsions persistantes.

b) Soit à l'aide de *perforateurs* permettant d'effectuer l'extraction par une agitation automatique continue, en n'utilisant qu'une quantité réduite de solvant et sans avoir les inconvénients signalés plus haut.

Un nombre déjà respectable de ces appareils ont été décrits (depuis le premier en date que nous connaissons, celui de Schwartz 1884), dont les schémas pour liquides plus denses et moins denses que l'eau on été reproduits :

D'une part dans l'ouvrage de Weyl :

1. Le perforateur de Schwartz, 1884, pour liquides plus légers que l'eau ;
2. Le perforateur de Neumann, 1885, pour liquides plus légers que l'eau ;
3. L'appareil de Hagemann, 1893, pour liquides plus légers que l'eau ;
4. Le perforateur de van Rijn, 1896 pour liquides plus légers que l'eau ;
5. Le perforateur de J. Godauer, 1900.

D'autre part, dans les Nouveautés chimiques des Etablissements Poulenc [26], 1897-1899-1900-1907 :

1. Perforateur de van Ledden Huenbosch, pour liquides extracteurs plus légers que l'eau, 1897 ;
2. Perforateur de G. Morpurgo, de même, 1899 ;
3. Perforateur de J. Godauer, 1900, pour liquides plus denses et moins denses que l'eau;
4. Perforateur de Duije, 1907, pour liquides plus légers.

Il faut ajouter l'appareil pour l'épuisement de liquides aqueux par le chloroforme ou par l'éther du Dr Katz [5] de Leipzig, dont nous avons parlé plus haut, et qui n'est pas décrit dans les ouvrages ci-dessus. Nous en donnons ici une courte description.

a) **Perforateur pour chloroforme :**

C'est un Soxhlet de dimensions bien définies dont le siphon ne doit pas fonctionner en tant que siphon, mais comme trop plein, ce qui est obtenu par un diamètre plus grand du tube d'écoulement.

Sur du chloroforme en bas, on place le liquide aqueux : les gouttes de chloroforme provenant de la condensation perforent le liquide de haut en bas, se rassemblent et s'écoulent par le trop plein. Pour laisser le chloroforme aussi longtemps que possible en contact avec le liquide aqueux, introduire dans l'appareil une spirale en verre (sorte de vis d'Archimède) qui oblige le solvant à traverser le liquide en faisant un long détour, d'environ un quart de minute pour chaque goutte.

b) **Perforateur pour l'éther :**

Même appareil mais avec une spirale plate mise autour d'un entonnoir à longue douille qui traverse l'appareil : bons résultats avec éther de pétrole.

En 1922, Fayolle et Ch. Lormand [25] écrivaient que, pour remplacer tous ces appareils qui sont de construction délicate et d'une grande fragilité, ils avaient pensé à réaliser un appareil simple, permettant de résoudre tous les problèmes; et ils donnaient deux modèles selon que le liquide extracteur est plus dense (chloroforme) ou moins dense (éther) que le liquide à épuiser (solution aqueuse) :

a) Premier modèle, *pour solvant lourd* : cylindre en verre destiné à recevoir le liquide à épuiser et muni à sa partie inférieure d'un tube de petit calibre, recourbé en U, puis remontant parallèlement au cylindre et pénétrant dans un tube de plus gros diamètre que traverse les vapeurs de chloroforme. Le solvant bout dans le ballon (B. M.), les vapeurs passent par le gros tube, se condensent dans le réfrigérant à reflux et le chloroforme tombe goutte à goutte sur le liquide à épuiser qu'il traverse de haut en

bas pour se rassembler à la partie inférieure, puis, par le tube de petit diamètre rejoindre le gros tube et s'écouler dans le ballon ;

b) Deuxième modèle, *pour solvant léger* : mêmes éléments que plus haut, mais autrement disposés : l'éther condensé arrive par le bas dans le liquide qu'il épuise en le traversant de bas en haut pour arriver à la partie supérieure où il se siphone et retombe dans le ballon (B.-M.).

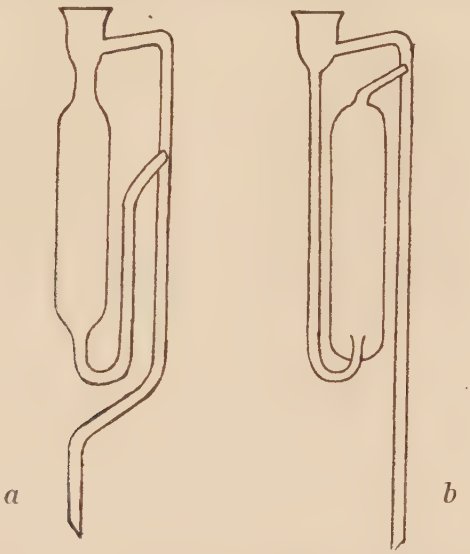


Fig. 18. — Schéma du *perforateur Fayolle et Ch. Lormand* : *a*, pour solvant lourd ; *b*, pour solvant léger.

Applications. — 1° Extraction d'alcaloïdes ou de glucosides par chloroforme.

2° Extraction de matières grasses par l'éther.

Rendement. — La quantité de solvant à mettre en œuvre varie assez peu : 50-100 cm³. Pendant 1 heure, 50 cm³ d'un liquide à épuiser étaient traversés par un demi-litre de chloroforme.

Avantages. — 1° Production de mousse ou émulsion absolument impossible.

2° Le brassage continu est assuré du fait que le solvant traverse goutte à goutte le liquide à épuiser en provoquant une agitation de la masse. Le contrôle a été fait en examinant une solution aqueuse contenant des flocons d'oxyde de fer précipité ; le brassage a lieu sous l'action des gouttes de chloroforme.

Appareil pour volume important de liquide à traiter : flacon de 5 litres à tubulure inférieure. Deux parties reliées par un joint à mercure, d'où perforateurs pour opérations semi-industrielles.

C'est Jalade qui, en 1929, s'est fait l'ardent propagandiste de l'emploi des perforateurs dans l'analyse chimique, par un article publié à cette époque dans les *Annales des Fraudes* [18] :

a) Il *décrit un perforateur pour les solvants plus lourds que l'eau* (chloroforme, tétrachlorure de carbone), basé sur le même principe que celui préconisé par Fayolle et Ch. Lormand en 1922, mais légèrement modifié par l'expérience acquise dans la pratique. C'est cet appareil de Jalade, que la verrerie Volck de Strasbourg a pu très facilement construire, qui nous a servi pour toutes les extractions de caféine au laboratoire de Pharmacie galénique de la Faculté : une chambre à épuisement A de 30 cm³ de capacité porte, à sa partie inférieure un tube en U, muni d'un robinet à la coudure, et débouchant dans un tube de plus grand diamètre ajusté sur le ballon à solvant (B.-M); à sa partie supérieure elle est surmontée par un réfrigérant ascendant ;

b) *Montage.* — Un tampon de coton hydrophile ou de coton de verre est placé dans le fond de la chambre, surmonté de 10 billes de verre, de 50 cm³ de chloroforme. On verse avec précaution la solution aqueuse à épuiser 100-120 cm³, qui ne doit pas dépasser l'orifice d'écoulement du plus gros tube. Monter sur Erlen taré contenant 50 cm³ de chloroforme ; placé sur bain-marie et ajuster au réfrigérant.

Remarque. — Nous avons reconnu l'inutilité de l'emploi du coton et des billes et aussi celle de tarer l'Erlen dans lequel nous placions 100 cm³ de chloroforme.

c) *Fonctionnement.* — Le chloroforme condensé retombe en gouttes sur le liquide et c'est le choc répété de ces gouttes successives qui ébranle la masse, la brasse, la traverse de haut en bas et facilite ainsi l'action dissolvante du solvant ; le trop plein s'écoule par le petit tube dans le grand, puis dans le ballon et ceci d'une façon continue sans siphonner.

d) *Avantages.* — 1° On évite ainsi la formation d'émulsions tenaces, presque impossibles à réduire lorsqu'on emploie les ampoules à décantation.

2° Par son fonctionnement continu, on fait passer dans le liquide à épuiser une quantité énorme de solvant toujours neuf, l'écoulement se faisant à la vitesse de 2 litres à l'heure environ. Donc avec 100 cm³ de chloroforme et par le jeu d'une part de l'évaporation au bain-marie, de l'autre de la condensation au réfrigérant, on peut faire passer à travers 100-120 cm³ de liquide à épuiser, après 4 heures (durée moyenne d'une opération) un volume de $2 \times 4 = 8$ litres de chloroforme au moins. On a donc ainsi une grande puissance d'extraction.

3° L'extraction est faite à une température voisine de celle du point d'ébullition du solvant; ainsi, avec le chloroforme qui bout à 61° à la pression atmosphérique, l'épuisement se fait à 52-54°. Donc le solvant n'agit plus à froid comme dans l'ampoule à décantation, et l'influence de la température dans l'extraction n'est pas négligeable.

4° Lorsque l'appareil est réglé (c'est-à-dire que le solvant tombe goutte à goutte rapidement sur le liquide) il ne demande plus aucune surveillance ; il n'y a aucune perte de solvant.

e) C'est en 1937 que M. Guillaume et Mlle A. Proeschel ont mis au point un *perforateur à éther* [28] qui leur a servi pour doser la spartéine dans les plantes à spartéine, le roténone dans les plantes à roténone.

CONCLUSIONS

Dans la *première partie* de notre travail, nous avons cherché à faire une mise au point précise et exacte des diverses opérations que subit le grain de café vert tel qu'il est importé en France des pays d'origine jusqu'au moment où il est servi comme café-boisson soit dans l'intimité familiale, soit dans les collectivités publiques ou privées. Pour cela, connaissant la structure botanique et la composition chimique du grain de café, nous nous sommes livrés à une enquête sérieuse dans le domaine industriel sur les divers point suivants : 1° la *torréfaction du café* qui nous a permis de connaître le fonctionnement des torréfacteurs à grand rendement (dans un certain nombre de grandes maisons françaises préparant de fortes quantités de cafés en grains pour la vente), des appareils à petit rendement, chez des producteurs moins importants. Nous avons pu ainsi dégager le principe même de la torréfaction et grouper les modifications qui se produisent pendant l'opération ; 2° l'étude *de l'enrobage et du lustrage du café* nous a permis d'exposer cette question délicate au point de vue de la Répression des Fraudes ; 3° *la pulvérisation du grain de café* : côté économie domestique et côté industriel est intéressante à connaître avant d'aborder l'étude de la *préparation du café-boisson* ; une mise au point restrospective des différents appareils employés dans l'économie domestique autrefois et aujourd'hui en France et dans différents pays, a servi d'introduction à l'étude de la préparation du café dans le commerce à l'aide de ces appareils uniformément utilisés dans notre pays ; les Percolateurs, d'invention française. .

Grâce à l'amabilité et à la complaisance d'un industriel parisien nous avons pu suivre les perfectionnements successifs qui ont été apportés depuis 1862 et permettent actuellement de délivrer dans un temps très court, à de nombreux consommateurs en même temps une excellente boisson de café bien chaude. C'est un exposé condensé de ces perfectionnements, aussi bien pour les cafetières que pour les percolateurs, éclairé par de nombreux schémas, que nous donnons en quelques pages à la fin de la 1re partie de notre travail.

La 2e *partie* est surtout relative à des travaux de laboratoire que nous avons effectués sous la direction de M. le Prof. A. Guillaume et en collaboration avec lui : d'abord une mise au point aussi précise que possible des méthodes de dosage de la caféine employées dans ces dernières années. L'emploi de la méthode pratique et précise de titrage de cet alcaloïde du Prof. Guillaume nous a permis de montrer :

1° Que les cafés-boissons du commerce que nous avons prélevés dans plusieurs villes et campagnes et ensuite analysés au laboratoire sont préparés avec 5 gr. % de poudre de café seulement et que nous n'avons trouvé aucune boisson sans caféine dans les 26 échantillons analysés ;

2° Les différents procédés de solution employés pour obtenir la boisson de café ont montré que c'est par percolation à l'eau bouillante et par coction que l'on obtient les liquides les plus riches, c'est-à-dire que l'épuisement se fait le mieux ;

3° La décaféination du café par voie chimique a donné lieu de notre part : *a*) à un exposé historique de la question de la décaféination naturelle et artificielle ; *b*) à l'étude, que nous avons faite sur place, de la préparation industrielle de ces cafés ; *c*) enfin à leur analyse qui nous a montré : 1° que les doses de caféine trouvées sont très voisines et au-dessous de la teneur maximum (0,50 par kilo) prescrite par le décret de 1932 ; 2° que les matières solubles sont en légère diminution et qu'il faudrait employer une

plus grande quantité de poudre (15 gr. par tasse au lieu de 10 gr.) de 3 cafés sur 4, pour obtenir la même teneur en matières solubilisées que dans les cafés complets; 3° que les cafés décaféinés possédant sensiblement le même arome que les cafés complets et une teneur voisine en constituants chimiques utiles, peuvent trouver place, sans leur faire concurrence, dans le commerce de l'alimentation.

Enfin un exposé complet et à jour de la question des perforateurs, accompagné de schémas, vient compléter notre travail.

Nous aurions voulu y joindre l'étude des extraits de café, des marcs de café et de la décaféination par voie physique que nous avons amorcée. Mais le temps nous a manqué pour mener à bien ces différents travaux et les dures nécessités de l'existence nous ont obligés à abandonner, momentanément nous l'espérons, les travaux de laboratoire que, sous la vive impulsion de M. le Prof. GUILLAUME, nous avions si bien commencés.

Nous pensons que les mises au point que nous avons faites de différents aspects de la question du café et que les résultats que nous avons trouvés, relatifs aussi bien aux cafés décaféinés qu'aux cafés complets, pourront rendre service à tous ceux que les questions de Chimie alimentaire et de Répression des Fraudes intéressent.

Vu :
Strasbourg, le 24 novembre 1937.
Le Président du Jury
A. GUILLAUME.

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 25 novembre 1937.
Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,
A. SARTORY.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 26 novembre 1937,
Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,
J. DRESCH.

BIBLIOGRAPHIE

1. Francis Marre. — La torréfaction du café. *La Nature*, 1919, 2, p. 189.
2. Richaud (Dr). — Lustrage et enrobage des cafés torréfiés. *Ann. Fals. Fraudes*, 1922, p. 101.
3. Bordas (J.). — L'emploi des résines artificielles pour l'enrobage du café. *Ann. Fals. Fraudes*, 1923, p. 132-221.
4. Friese (W.). — Détermination de l'enrobage du café. *Chemical Industry*, août 1919, p. 595.
5. Katz (J.). — Der Coffeingehalt des als Getränk benutzen Kaffee aufgusses. *Arch. der Pharmacie*, 1904, **242**, 42-48.
6. Guillaume (A.) et Lefranc (Ch.). — Variations de teneur en caféine et en principes utiles dans les cafés-boissons du commerce. *Ann. Fals. Fraudes*, 1936, n° 325, p. 10-16.
7. De Berredo Carneiro (E.). — Une étude comparative du dosage de la caféine. *Bull. Soc. Chim. de France*, 4e série, t. **51**, p. 1302, 1932.
8. Gobert (Mme S.). — Le dosage de la caféine. *Ann. Fals. Fraudes*, 1926, n° 216, p. 586-594.

8 *bis*. Gobert (Mme S.). — Dosage de la caféine dans le café boisson et les extraits de café. *Ann. Fals. Fraudes*, 1931, n° 270, p. 288.

9. Uglow (von) et Schapiro (A. M.). — *Zeits. f. Unters. d. Lebensmittel*, 1928, t. **55**, p. 149.
10. Bertrand (G.). — Recherche et dosage de la caféine dans plusieurs espèces de café. *Bull. Sc. Pharm.*, 1902, **5**, p. 283.
11. Lendrich et Nottbohm. — *Zeits. f. Unters. et Nahrungs. u. Genussen*, 1909, t. **17**, p. 241.
12. Burmann (J.). — Méthode exacte pour le dosage de la ca-

féine dans les thés, cafés verts et torréfiés. *Bull. Soc. Chim. de Paris*, 1910, p. 239.

12 *bis*. Gobert (Mme S.). — La sublimation quantitative et ses applications aux matières alimentaires (Extr. des travaux du Dr E. Phillipe. *Ann. des Fals. et des Fraudes*, 1916, p. 96.

13. Grossfeld (J.) et Steinhoff. — Détermination de la caféine dans le café, le thé, le maté. *Zeits. f. Unters. d. Lebensmittel*, 1931, p. 61.

14. Trillich et Gockel, 1897.

15. Bonn et Desgrez (Ch.). — Dosage de la caféine dans le café-boisson et les extraits de café. *Ann. Fals. Fraudes*, 1931, n° 275, p. 546.

16. Vautier (E.). — Dosage de la caféine dans les mélanges de café et succédanés, ainsi que dans les cafés sans caféine. *Ann. de chimie analytique et de chimie appliquée*, 1920, t. 2, p. 168-172.

17. Bertrand (G.) et Berredo Carneiro (P. de). — Contribution à l'étude chimique de la pâte de « guarana » *Bull. Sc. Pharm.*, t. **39**, p. 65, 1932.

— Sur l'existence et sur la répartition de la caféine et de la théobromine dans les organes du guarana (*Paullinia Cuprana* H. B et K.) *Bull. Sc. Pharm.*, t. **39**, p. 273, 1932.

18. Jalade. — L'analyse chimique facilitée par l'outillage du laboratoire ; application au dosage de la théobromine et à l'essai des préparations de cola. *Ann. Fals. Fraudes*, 1929, n° 247 et 248, p. 396 à 405.

19. Weil (L.). — Les cafés décaféinés. *Ann. Fals. Fraudes*, 1927, n° 221, p. 269.

20. Guillaume (A.) et Lefranc (Ch.). — Les cafés décaféinés : leur teneur en caféine et leur valeur dans l'alimentation. *Bull. Sc. Pharm.*, 1935, **42**, p. 14 et p. 346.

21. Gobert (Mr S.). — Dosage de la caféine dans les cafés, extraits de café, cafés décaféinés et thés. *Annales des Falsifications*, n° 331-332, juillet-août 1936, p. 417.

22. Florentin (D.). — Remarque sur le dosage de la caféine dans les cafés et les cafés décaféinés. *Annales des Falsifications*, n° 338, février 1937, p. 83.

23. Bordet. — Sur un café rendu inoffensif par la décaféination. *Bull. général de thérapeutique*, 1910, **159**, p. 770-773.

24. Sartorius (F.) et Ottmeyer (W.). — Utilisation du charbon activé pour adsorber la caféine, particulièrement dans les infusions de café. *Zeits. f. Unters. d. Lebensm.*, 1929, t. **58**, p. 353.

25. Fayolle et Lormand (Ch.). — Appareils de perforation pour épuisement des liquides par les liquides. Liquides non miscibles. Ction IIe Congrès Chim. Indust., 1922, vol. 8, p. 542-61.

26. *Perforateurs.* — Les nouveautés chimiques. Etabl. Poulenc. 1897-1899-1900-1907.

27. Bertrand (G.). — Sur l'emploi de l'acide silicotungstique comme réactif des alcaloïdes. *Bull. Soc. chim. de Paris*, 1899, 3e série, t. **21**, p. 434-439.

28. Weyl (Th.). — Les méthodes de la chimie organique (traduction par R. Cornubert. Préface Prof. Haller), Paris, 1914, t. **1**, p. 194.

29. Guillaume (A.) et Proeschel (Mlle A.). — Perforateur à éther. *Bull. Sc. Pharm.*, 1937, t. 44, p. 285.

30. Gobert (S.). — Une falsification du café moulu. *Ann. Fals. des Fraudes*, 1922, p. 20.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 3

PREMIÈRE PARTIE

La préparation du café-boisson

Etude du grain vert 7
a) Sa description 7
b) Sa composition 9
c) Son emploi 10

I. *Torréfaction du café* 11

II. *Enrobage* 21

III. *Pulvérisation* 25

IV. *Préparation de la boisson de café* 29
a) dans l'économie domestique : la cafetière 29
b) dans le commerce : les percolateurs 33

DEUXIÈME PARTIE

La détermination de la teneur en caféine

I. *Méthodes de dosage de la caféine* 47
I. Purification physique par sublimation 50
II. Purification chimique 55
III. Méthodes sans purification 62

II. *Application de la méthode du Prof. Guillaume au dosage* 65
a) Dans les cafés-boissons du commerce 65
b) Dans une boisson de café obtenue par différents procédés de solution 71

III. *La décaféination* 75
a) Méthodes chimiques 75
b) Méthodes physiques 94

IV. *Généralités sur les perforateurs* 96

CONCLUSIONS 103

BIBLIOGRAPHIE 107

2767. — Imp. Jouve et Cie 15, rue Racine, Paris. — 3-1938.